ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Marburg a. L.

BAND V.

Mit fünf Tafeln.

Leipzig, 1907.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des V. Bandes.

(Januar—Dezember 1907.)

Originalarbeiten.

Seite

A. Becker und A. Werner, Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlängen. Mit 1 Tafel . . . 382
Gustav Bucky, Eine neue stereophotographische Deckungsmethode für anatomische, technische und stereometrische Zwecke. Mit 1 Tafel 141
S. R. Cajal, Über die Polychromie mikroskopischer Metallkörnchen 137
— Die Struktur der Lippmannschen Photochromien 213
F. Emich, Zur Geschichte des latenten photographischen Bildes 107
Paul Eversheim, Bestimmung von Wellenlängen des Lichts zur Aufstellung eines Normalsystems 152
H. Fricke, Die Bildvertauschung in der Stereoskopie 205
W. Gallenkamp, Über Banden im Metallbogenspektrum 299
Peter Geuter, Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren . . 1, 33
Ejnar Hertzsprung, Zur Strahlung der Sterne, II 86
Peter Jechel, Untersuchungen über das Spektrum von Strontium im Orangen und Roten 322
Chr. Jensen, Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen 187
H. Kayser, Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektra 181
— Die Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien 304
Ernst August Kochen, Der rote Teil des Eisenbogenspektrums 285
Hans Lehmann, Über eine neue kornlose Platte für Lippmann-Photographie 279
L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger, Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers. Mit 1 Tafel 308
A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd 61
— — — Beitrag zum Studium der Rolle der Alkalien in den organischen Entwicklern 126
— — — Über die Verbindungen der entwickelnden Basen mit schwefliger Säure bei ihrer Verwendung als Entwickler 245
— — — Über die Ausnutzungsgrenzen der Fixierbäder 317
— — — Über den Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten und nichtexponierten Platten 392
K. Martin, Über einen neuen Aufsichtssucher mit seitenrichtigem Bild . . . 314
Josef Messerschmitt, Die Emissionsspektren des Selens. Mit 1 Tafel . . 249
A. Miethe, L. Lewin und E. Stenger, Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers. Mit 1 Tafel 308

Seite

Wilhelm Müllermeister, Über Absorptionsspektra des Chlorophylls und seiner Derivate . . . 339
E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers, Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe eines neuen Spektralbrenners und seine Verwendung als monochromatische Lichtquelle . . . 194
G. Rudorf, Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption 24
Karl Schaum, Bemerkung zu den Abhandlungen von W. Scheffer über das Plattenkorn . . . 437
Karl Schaum und Eduard Schloemann, Über die Farben ungetonter photographischer Schichten . . . 109
Eduard Schloemann, Zur Kenntnis des latenten Bildes . . . 183
Eduard Schloemann und Karl Schaum, Über die Farben ungetonter photographischer Schichten . . . 109
Franz Schön, Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen . . . 349, 397
M. Seddig, Einfacher Versuch über die Chromasie des Auges . . . 311
A. Seyewetz und A. und L. Lumière, Über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd . . . 61
— — — Beitrag zum Studium der Rolle der Alkalien in den organischen Entwicklern . . . 126
— — — Über die Verbindungen der entwickelnden Basen mit schwefliger Säure bei ihrer Verwendung als Entwickler . . . 245
— — — Über die Ausnutzungsgrenzen der Fixierbäder . . . 317
— — — Über den Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten und nichtexponierten Platten . . . 392
Wilhelm von der Seipen, Über das Flammenspektrum des Zinns . . . 69
Erich Stenger, Die Autochromplatte . . . 372
E. Stenger, L. Lewin und A. Miethe, Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers. Mit 1 Tafel . . . 308
B. Szilárd, Über Entwicklung bei Tageslicht . . . 199
— Über ein praktisches Insolationsgefäß . . . 203
E. Wedekind, Über eine mit grüner Chemilumineszenz verbundene Reaktion 29
A. Werner und A. Becker, Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge. Mit 1 Tafel . . . 382
H. E. Wohlers und E. H. Riesenfeld, Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe eines neuen Spektralbrenners und seine Verwendung als monochromatische Lichtquelle . . . 194

Bücherbesprechungen.

Agenda Lumière, 1907 . . . 108
Wilhelm Beetz, Über die bisherigen Beobachtungen im ultraroten Spektrum 396
C. Richard Böhm, Das Gasglühlicht . . . 209
W. Brüsch, Die Beleuchtungsarten der Gegenwart . . . 211
W. B. von Czudnochowski, Das elektrische Bogenlicht . . . 207
J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie. III. Aufl. 1. u. 2. Teil 30
H. W. Fischer, Der Auerstrumpf . . . 209
A. Garbasso, Vorlesungen über theoretische Spektroskopie . . . 394
F. Harrwitz, Adreßbuch der deutschen Präzisionsmechanik und Optik . . . 396
Paul Högner, Lichtstrahlung und Beleuchtung . . . 207
H. Keßler, Lehrbuch der praktischen Photographie . . . 108
K. Krumbacher, Die Photographie im Dienste der Geisteswissenschaften . . 212
H. A. Lorentz, Lehrbuch der Physik . . . 305
Berthold Monasch, Elektrische Beleuchtung . . . 208
Richard Neuhauß, Lehrbuch der Mikrophotographie . . . 348

Seite

C. **Proessdorf**, Physikalisch-photometrische Untersuchungen der gewöhnlichen Leuchtpetroleumarten 211
C. G. **Schillings**, Der Zauber des Eleleschо 284
F. **Schmidt**, Kompendium der praktischen Photographie 439
Th. **Schopper**, Die Gasglühlicht-Beleuchtung 210
A. L. **Stepanoff**, Grundlagen der Lampentheorie 210
Vorschriften über das **Photometrieren** des Leuchtgases 210
C. **Wagner**, Das elektrische Glühlicht 208
Neue **Zeitschriften** 439

Mitteilungen aus der Technik 32, 68, 108, 180, 284, 440

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Absorption der Blutfarbstoffe, Lewin, Miethe u. Stenger 308. — d. Chlorophylls, Müllermeister 339.
— und Dissoziation, Rudorf 24.
Adreßbuch der Mechanik und Optik, Harrwitz 396*.
Alkalien, Rolle in den Entwicklern, Lumière u. Seyewetz 126.
Anomale Dispersion, Schön 349, 397.
Auerstrumpf, Fischer 209.
Aufsichtssucher, seitenrichtiger, Martin 314.
Auge, Chromasie, Seddig 311.
Ausnutzungsgrenze der Fixierbäder, Lumière u. Seyewetz 317.
Autochromplatte, Stenger 372.

Banden in Bogenspektren, Gallenkamp 299.
Becker und Werner, Photogr. Reziprozitätsgesetz 382.
Beetz, Ultrarotes Spektrum 396*.
Beleuchtung, elektr., Monasch 208*.
— und Lichtstrahlung, Högner 207*.
Beleuchtungsarten d. Gegenw., Brüsch 211*.
Bildvertauschung in d. Stereosk., Fricke 205.
Bild, latentes, Emich 107; Schloemann 183.
Blutfarbstoffe, Absorption, Lewin, Miethe u. Stenger 308.
Böhm, Gasglühlicht 209*.
Bogenlicht, Czudnochowski 207*.
Bogenspektren, Banden, Gallenkamp 299.
Bromsilbergelatine, Reziprozitätsgesetz, Becker u. Werner 382.
Bucky, Stereophotogr. Deckungsmethode 141.

Cajal, Polychromie von Metallkörnchen 137. — Struktur der Lippmann-Photochromien 213.
Chemilumineszenz, Wedekind 29.
Chlorophyll, Absorption, Müllermeister 339.
Chromasie des Auges, Seddig 311.
Czudnochowski, von, Bogenlicht 207*.

Deckungsmethode, stereophot., Bucky 141.
Dispersion, anomale, Schön 349, 397.
Dissoziationstheorie und Lichtabsorption, Rudorf 24.

Eder, Handbuch d. Phot. 30*.
Eisenbogenspektrum, Kochen 285.
Elektrische Beleuchtung, Monasch 208*.
Elektrisches Bogenlicht, Czudnochowski 207*.
— Glühlicht, Wagner 208*.
Emich, Geschichte d. latenten Bildes 107.
Emissionsspektren des Phosphors, Geuter 1, 33. — des Selens, Messerschmitt 249.
Emissionszentren d. Serienspektra, Kayser 181.
Entwickler, Rolle der Alkalien, Lumière u. Seyewetz 126. — Sulfite von entwickelnden Basen, Lumière u. Seyewetz 245.
Entwicklungsschleier, Lumière u. Seyewetz 392.
Eversheim, Best. von Wellenlängen für ein Normalsystem 152.

Farben photogr. Schichten, Schaum u. Schloemann 109.
Farbstoffe d. Tierkörpers, Abs., Lewin, Miethe u. Stenger 308.
Fischer, Auerstrumpf 209*.
Fixierbäder, Ausnutzungsgrenze, Lumière u. Seyewetz 317.
Flammenspektrum d. Zinns, v. d. Seipen 69.
Fluoreszenz salizyls. Präp. in β- u. γ-Str., Jensen 187.
Fricke, Bildvertauschung in d. Stereosk. 205.

Gallenkamp, Banden in Metallbogenspektren 299.
Garbasso, theoret. Spektroskopie 394*.
Gasglühlicht, Böhm 209*.

Geisteswissenschaften und Photographie, Krumbacher 211*.
Gelatine, Gerbung durch Formaldehyd, Lumière u. Seyewetz 61.
Geuter, Emissionsspektren des Phosphors 1, 33.
Glühkörper, Prüfung 210*.
Glühlicht, elektr., Wagner 208*.

Harrwitz, Adreßbuch d. Mechanik u. Optik 396*.
Hertzsprung, Strahlung d. Sterne, II 86.

Insolationsgefäß, Szilárd 203.

Jechel, Strontiumspektrum im Orange und Rot 322.
Jensen, Fluoreszenz salizyls. Präp. in β- u. γ-Strahlen 187.

Kayser, Emissionszentren der Serienspektra 181. — Konstanz d. Wellenlängen von Spektrallinien 304.
Keßler, Lehrbuch d. Phot. 108*.
Kochen, roter Teil des Eisenbogenspektrums 285.
Konstanz der Wellenlängen von Linien, Kayser 304.
Krumbacher, Photogr. im Dienste d. Geisteswissenschaft 211*.

Lampentheorie, Stepanoff 210*.
Latentes Bild, Emich 107; Schloemann 183.
Lehmann, Kornlose Platte für Lippmann-Photographie 279.
Leuchtgas, Photometrie 210*.
Lewin, Miethe u. Stenger, Absorption der Blutfarbstoffe 308.
Lichtabsorption u. Dissoziation, Rudorf 24.
Lichtstrahlung und Beleuchtung, Högner 207*.
Linien, Konstanz d. Wellenl, Kayser 304.
Lippmann-Photographien, Cajal 213. — Kornlose Platte, Lehmann 279.
Lorentz, Lehrb. d. Physik 395*.
Lumière u. Seyewetz, Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd 61. — Rolle d. Alkalien in d. Entwicklern 126. — Sulfite von Entwickler-Basen 245. — Ausnutzungsgrenze der Fixierbäder 317. — Entwicklungsschleier 392.

Martin, Aufsichtssucher 314.
Messerschmitt, Emissionsspektren des Selens 249.
Metallbogenspektren, Banden, Gallenkamp 299.
Metalldämpfe, anomale Dispersion, Schön 349, 397.
Metallkörnchen, Polychromie, Cajal 137.
Miethe, Lewin u. Stenger, Absorption der Blutfarbstoffe 308.
Mikrophotographie, Lehrbuch, Neuhauß 348*.
Monasch, Elektr. Beleuchtung 208*.
Müllermeister, Absorptionsspektra des Chlorophylls 339.

Neuhauß, Lehrbuch der Mikrophotographie 348*.
Normalsystem, Wellenlängenbestimmung, Eversheim 152.

Petroleumarten, Photometrie, Proeßdorf 211*.
Petroleumlampe, Stepanoff 210*.
Phosphor, Spektren, Geuter 1, 33.
Photographie, Handbuch d. —, Eder 30*. — Lehrbuch, Keßler 108*; Schmidt 439*. — im Dienste der Geisteswissenschaften, Krumbacher 211*.
Photographische Schichten, Farben, Schaum u. Schloemann 109.
Photographisches Reziprozitätsgesetz, Becker u. Werner 382.
Photometrie des Leuchtgases 210*.
Physik, Lehrbuch, Lorentz 394*.
Platte für Lippmann-Phot., Lehmann 279. — für Farbenphotogr. nach Lumière, Stenger 372.
Plattenkorn, Schaum 437.
Polychromie v. Metallkörnchen, Cajal 137.
Proeßdorf, Photometrie d. Petroleumarten 211*.

Reaktionslumineszenz, Wedekind 29.
Reziprozitätsgesetz, Becker u. Werner 382.
Riesenfeld u. Wohlers, Empfindlichkeit der Spektralanalyse und neuer Spektralbrenner 194.
Rudorf, Dissoziation und Lichtabsorption 24.

Salizylsaure Präparate, Fluoreszenz in β- u. γ-Strahlen, Jensen 187.
Schaum, Plattenkorn 437.
Schaum u. Schloemann, Farben phot. Schichten 109.
Schillings, Zauber des Elelescho 284*.
Schloemann, Latentes Bild 183.
Schloemann u. Schaum, Farben phot. Schichten 109.
Schmidt, Komp. d. Phot. 439*.

Schön, anomale Dispersion von Metalldämpfen 349, 397.
Schopper, Gasglühlicht-Beleucht. 210*.
Schweflige Säure, Verbindungen mit Entwicklerbasen, Lumière u. Seyewetz 245.
Seddig, Chromasie des Auges 311.
Seipen, v. d., Flammenspektrum des Zinns 69.
Selen, Emissionsspektren, Messerschmitt 249.
Serienspektren, Emissionszentren, Kayser 181.
Seyewetz u. Lumière, Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd 61. — Rolle der Alkalien in den Entwicklern 126. — Entwicklersulfite 245. — Ausnutzung der Fixierbäder 317. — Entwicklungsschleier 392.
Spektralanalyse, Riesenfeld u. Wohlers 194.
Spektralbrenner, Riesenfeld u. Wohlers 194.
Spektrallinien, Konstanz d. Wellenlängen, Kayser 304.
Spektren des Phosphors, Geuter 1, 33.
Spektroskopie, theoretische, Garbasso 394*.
Spektrum des Eisenbogens, Kochen 285.
— des Strontiums 322.
—, ultrarotes, Beetz 396*.
Stenger, Lewin u. Miethe, Absorpt. der Blutfarbstoffe 308.
Stenger, Autochromplatte 372.
Stepanoff, Lampentheorie 210*.
Stereophotographische Deckungsmethode, Bucky 141.
Stereoskopie, Bildvertauschung, Fricke 205.
Sterne, Strahlung, Hertzsprung 86.
Strahlen, β- und γ-, Fluoreszenz salizylsaurer Präparate, Jensen 187.
Strahlung der Sterne, II, Hertzsprung 86.
Strontiumspektrum, Jechel 322.
Sulfite von Entwicklern, Lumière u. Seyewetz 245.
Szilárd, Tageslichtentwicklung 199. — Insolationsgefäß 203.

Tageslichtentwicklung, Szilárd 199.
Theoretische Spektroskopie, Garbasso 394*.

Ultrarotes Spektrum, Beetz 396*.

Wagner, Elektr. Glühlicht 208*.
Wedekind, Chemilumineszenz 29.
Wellenlängenbestimmung für ein Normalsystem, Eversheim 152.
Wellenlängen der Linien, Konstanz, Kayser 304.
Werner u. Becker, Photograph. Reziprozitätsgesetz 382.

Zinn, Flammenspektrum, v. d. Seipen 69.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band 1907. Heft 1.

Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren.

Von Peter Geuter.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

I. Einleitung.

§ 1. Die erste Untersuchung über ein Linienspektrum des Phosphors stammt von dem am Aufbau der Spektroskopie so hervorragend beteiligten Plücker[1]). Er erhält 1859 im Geißlerrohr mit Chlorphosphor, jedoch nicht mit elementarem Phosphor drei Hauptlinien des Phosphors und bestimmt deren Wellenlänge. 1861 erhält Séguin[2]) das Linienspektrum, indem er den Funken durch Dämpfe von Phosphor in Wasserstoffatmosphäre bei normalem Druck schlagen läßt. 1865 messen Plücker und Hittorf[3]) das Spektrum des elementaren Phosphors im evakuierten Geißlerrohr. Salet[4]) gibt 1871 die Hauptlinien des Geißlerrohrspektrums an. Ciamician[5]) findet 1878, daß die Phosphorlinien bei erhöhtem Druck sich nicht verbreitern, und stellt Betrachtungen über Homologien des Spektrums mit denen anderer Elemente an.[6]) Lockyer[7]) benutzt 1879 das hartnäckige Auftreten von Wasserstoff bei Phosphor in Geißlerröhren als Stütze für seine Dissoziationshypothese. Ein Funkenspektrum des Phosphors findet de Gramont[8]) 1895 und bemerkt bei Einschaltung starker Selbstinduktion ein Verschwinden der Phosphorlinien. Exner und Haschek[9]) erhalten hingegen (1902) mit dem Hochspannungstransformator kein Funkenspektrum. Im Bogen erhalten Kayser und Runge[10]) 1894 kein Linienspektrum, jedoch Exner und Haschek[11]) 1904. Eine Reproduktion des Linienspektrums der Geißlerröhre geben 1905 Hagenbach und Konen[12]) und im gleichen Jahre macht Formánek[13]) einige rohe Wellenlängenangaben.

Mit Ausnahme der Bogenmessung von Exner und Haschek geben die genannten Untersuchungen nur die Hauptlinien an und zwar weniger genau als auf 1 Å. Dabei sind die einzigen Angaben

für das Ultraviolett die von Exner und Haschek und die von Hagenbach und Konen.

§ 2. Für die Bandenspektren des Phosphors liegen die Verhältnisse ähnlich. Von Blondlot[14]) (1860) rührt der bekannte Nachweis von Phosphor durch die grüne Färbung her, die er der Wasserstoffflamme erteilt. Das entstehende Spektrum beobachtete Mitscherlich[15]) (1864), der den Wasserstoff vor der Verbrennung über Phosphor leitet. Er schreibt das Spektrum phosphoriger Säure zu. Christofle und Beilstein[16]) erzeugen das Spektrum, indem sie Phosphor oder eine Phosphorsäure in den Wasserstoffentwicklungsapparat hineinbringen. Salet[17]) macht das Spektrum durch Abkühlung der Flamme heller und findet bei nicht angezündetem Wasserstoff eine „kalte Flamme“ mit gleichem Spektrum. Lecoq de Boisbaudran[18]) liefert 1874 eine gute Zeichnung und Messung des Spektrums. Hofmann[19]) (1874) schreibt die Entstehung des Spektrums einem chemischen Vorgang in Phosphorwasserstoff zu und beschreibt das Spektrum von selbstleuchtendem Phosphor als kontinuierlich. Schuster[20]) (1880) hält das Flammenspektrum für das einer Verbindung; Formánek[21]) (1905) für das von Phosphorwasserstoff. — In der Geißlerröhre ist bisher noch kein Bandenspektrum beobachtet worden. Plücker[22]) (1859) und ebenso Lockyer[23]) (1879) erhalten mit gelbem Phosphor überhaupt kein Spektrum, außer etwa dem des Wasserstoffs. Salet[24]) (1871) bemüht sich vergeblich, in Vakuumröhren ein Bandenspektrum zu erhalten. Hagenbach und Konen[25]) (1905) geben nach Analogie mit anderen Nichtmetallen Bedingungen für das Erscheinen eines Bandenspektrums an. Im Bogenspektrum geben Exner und Haschek[26]) die Lage der stärksten Kanten eines Bandenspektrums an. Dieses Spektrum reproduzieren Hagenbach und Konen[27]), die jedoch geneigt sind, es für ein Linienspektrum anzusehen.

§ 3. Bei einer erneuten Untersuchung der Emissionsspektren des Phosphors, zu der ich die Anregung Herrn Professor H. Kayser verdanke, war durch das bisher Geleistete und den gegenwärtigen Standpunkt spektroskopischer Forschung die Aufgabe vorgezeichnet: Für die Linienspektren war größere Vollständigkeit und Genauigkeit der Linienangaben zu erstreben, ferner der Einfluß der Erzeugungsbedingungen zu untersuchen, soweit es den Rahmen vorliegender Untersuchung nicht überschritt. Bei den Bandenspektren war ebenfalls größere Genauigkeit und Vollständigkeit zu erzielen, insbesondere galt es, die noch unbekannten Spektren des Geißler-

rohres zu finden. Ferner war, soweit es die Messungen zuließen, nach Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Bandenköpfe und -linien zu suchen. — Über die dabei erlangten Resultate vgl. § 21.

II. Apparate.

§ 4. **Spektrographen.** Da die Spektren, wofern es möglich war, photographiert werden sollten und nur gelegentlich oder zur Kontrolle okulare Beobachtungen gemacht wurden, so benutzte ich je nach der Stärke der zu untersuchenden Lichtquelle verschiedene Spektrographen des Bonner Instituts. In den meisten Fällen bediente ich mich eines kleinen Rowlandschen Hohlgitters von 1 m Krümmungshalbmesser, etwa 9 cm Breite und 20000 Furchen auf 1 Zoll engl. Es ist fest justiert und gibt auf einer Aufnahme von etwa 22 cm Länge das Gebiet von etwa 2300—6000 Å; 10 Å auf 0,595 mm. Da das Gitter Bilder auf einem Kreis von 50 cm Halbmesser entwirft, so mußten wegen der starken Krümmung zum Photographieren Films benutzt werden. — War größere Dispersion erforderlich, so benutzte ich das sog. „alte Gitter". Es hat einen Krümmungshalbmesser von 6,5 m, eine Breite von 13,75 cm und 20000 Furchen auf 1 Zoll engl.; die 50 cm langen Platten fassen in erster Ordnung ein Gebiet von etwa 900 Å. Für besonders lichtschwache Spektren richtete ich ein sehr lichtstarkes Bunsen-Kirchhoffsches Spektroskop nach Desaga (Heidelberg) und ein größeres geradsichtiges Spektroskop nach Hofmann (Paris) zum Photographieren ein: Das Okular wurde entfernt, über den Tubus des Fernrohrs ein durchbohrter und zur Aufnahme einer kleinen Platte eingerichteter Kork geschoben und seine Stellung photographisch justiert. Das erstgenannte Spektroskop gab das Gebiet von 3530—6000 Å auf einem Raum von 1,5 cm, das zweite das Gebiet von 4100—6000 Å auf 2,5 cm. Bei allen Apparaten wurde durch eine Glas- bezw. Quarzlinse ein Bild der Lichtquelle auf den Spalt entworfen.

Photographiert wurde auf Schleußners „orthochromatische Emulsionsfolien", ferner auf Schleußners gewöhnliche und orthochromatische Emulsionsplatten. Entwickelt wurde mit den Agfa-Entwicklern Ortol und Glycin.

§ 5. **Induktorium.** Benutzt wurde ein Induktorium von 25 bis 30 cm Schlagweite mit Hammerunterbrecher, das mit Strom von 2—6 Ampère und 36 oder 72 Volt betrieben wurde. Nach Bedarf

wurden mit den Drähten, welche die Pole der Sekundärspule mit der Geißlerröhre oder der zu untersuchenden Funkenstelle verbanden, 1—5 Leidener Flaschen parallel angeschlossen. Einer der Drähte konnte durch eine veränderliche Funkenstrecke unterbrochen werden; ferner konnte in einen Draht eine Selbstinduktion eingeschaltet werden. Diese war entweder die innere oder die äußere Wicklung einer in Öl eingebetteten Teslaspule, für deren freundliche Überlassung zu diesem Zweck ich Herrn Privatdozenten Dr. A. Pflüger zu großem Danke verpflichtet bin. Die äußere Spule besaß eine Selbstinduktion von 0,003 Henry; die Selbstinduktion der inneren Spule war bedeutend geringer.

§ 6. **Spektralröhren.** Als Material für die Röhren benutzte ich anfangs Thüringer Glas. Da aber die Röhren stark erhitzt werden mußten, so wurden sie bald eingedrückt und hielten kaum einen längeren als 3—5stündigen Gebrauch aus. Ich benutzte daher später, insbesondere stets für die vielstündigen Aufnahmen des Bandenspektrums, Röhren aus böhmischem „Verbrennungsglas“,[28]) die die notwendige Erhitzung bequem aushalten. Sie bieten außerdem den großen Vorteil, daß sie bedeutend weiter für ultraviolettes Licht durchlässig sind als gewöhnliches Glas, bei 1 mm Dicke etwa bis 2670 Å, letzteres etwa bis 3150 Å. Das Verbrennungsglas besitzt also eine ähnliche Durchlässigkeit wie die „Jenaer ultraviolettdurchlässigen Glasarten“, die bei 1 mm Dicke bei der Wellenlänge 2800 Å 50 % des Lichtes durchlassen.[29]) Bei Benutzung von Geißlerschen Vakuumröhren nahm ich als Elektrodenmaterial, entgegen der Angabe von Hagenbach und Konen[30]) Aluminium, da ich bei ihm keinen Nachteil fand, während die Platinelektroden sehr rasch angegriffen wurden und dadurch die Röhren ein vorzeitiges Ende fanden. Beim Linienspektrum genügten Drähte von 1 mm Dicke, während beim Bandenspektrum selbst solche von 3 mm ins Glühen kamen und zuweilen abschmolzen, so daß ich schließlich große Aluminiumblechzylinder als Elektroden benutzte. Bei den ausnahmsweise benutzten sog. Saletschen Röhren wurden an Stelle der Innenelektroden Blechzylinder auf die Röhre geschoben. Als praktischste Form der Röhren, die stets mit Längsdurchschnitt benutzt wurden, fand ich fürs sichtbare Gebiet **H**förmige, sog. Monckhovensche Röhren; fürs äußerste Ultraviolett benutzte ich eine Röhre, ähnlich wie Abb. 38 in Kaysers Lehrbuch der Spektralanalyse, nur wurde der Ansatz, an den die Quarzplatte mit Siegellack angekittet wurde, bei einer Weite von 2,5 cm etwa 20 cm

lang, um eine Kühlung durch eine Kältemischung zu ermöglichen und ein Beschlagen der Quarzplatte durch Phosphor dadurch zu erschweren. Die Weite der Kapillare betrug 1—3 mm.

Als Material, das offen in die Röhre gelegt wurde, benutzte ich gelben Phosphor, da ein Versuch zeigte, daß die rote Modifikation riesige Mengen von Stickstoff adsorbiert hatte. Evakuiert wurde an einer Geißlerschen oder Töpler-Hagenschen Quecksilberluftpumpe. Während des Evakuierens wurde der Phosphor zum Zweck der Reinigung in der Röhre hin- und herdestilliert. Das Phosphorpentoxyd der Pumpe wurde zuweilen so stark angegriffen, daß es während des Evakuierens noch erneuert werden mußte. Trotz aller Sorgfalt gelang es nicht immer, den Wasserstoff aus der Röhre fern zu halten;[31]) öfter traten die H-Linien erst nach 1—2stündigem Stromdurchgang plötzlich auf. Feuchtigkeit schien jedoch nicht mehr vorhanden zu sein, da sich nie eine Spur der Wasserdampfbanden zeigte. Außer dem Wasserstoff, der in geringen Mengen wenig schadete, traten als Verunreinigung noch auf Quecksilber und Argon; Hg stammt aus der Pumpe und wurde beim Bandenspektrum, wo es sehr stört, durch Goldblatt ferngehalten; A stammt vielleicht aus der Luft, indem der Stickstoff während des Stromdurchgangs von Phosphor adsorbiert wurde. Es tritt meist plötzlich auf, entsprechend der Erzeugungsweise beim Linienspektrum mit kornblumenblauem, beim Bandenspektrum mit rotem Licht. Die Röhre an der Pumpe zu lassen, fand ich beim Linienspektrum nicht für notwendig; beim Bandenspektrum war dies jedoch wegen des zuweilen erst spät wieder auftretenden Wasserstoffs geratener.

War Phosphor in der Röhre oxydiert, so wurde das Glas an den betreffenden Stellen trübe. Unter dem Einfluß der Entladungen verwandelt sich der gelbe Phosphor sehr bald in roten, wovon die Röhre allmählich in allen Nuancen von zinnoberrot bis schwarzglänzend beschlagen wird. Je länger die Röhre in Gebrauch ist, um so stärker muß man erhitzen, und bei sehr langen Aufnahmen ist es zum Schluß kaum mehr möglich, genügende Dampfmengen dauernd zu erhalten. Das Endprodukt, das gebrauchten Röhren entnommen wurde, war nach der Glasseite zu rötlich bis braunschwarz, nach dem Innenraum der Glasröhre zu und in der Bruchfläche braunschwarz bis violett-schwarz von metallischem Glanze. Es zeigte kristallinische Struktur mit einzelnen kleinen Kristallen nach der Innenseite zu. Zerrieb man die Masse, so entstand ein rötliches Pulver. Eine Analyse des Körpers, die ich der Liebens-

würdigkeit des Herrn Professors Rimbach vom hiesigen chemischen Institut verdanke, ergab 99,2 % Phosphor. Die noch fehlenden 0,8 % entstammen jedenfalls Oxydationsprodukten, infolge des längeren Liegens an freier Luft, und etwaigen Verunreinigungen. Hittorf[32]) hatte 1865 auf ähnlichem Wege ein schwärzliches Produkt erhalten, das er als „kristallisierten metallischen Phosphor" im Gegensatz zum roten, dem „amorphen metallischen Phosphor" bezeichnet. Der von mir erhaltene Körper ist wohl ein Gemisch der beiden Phosphorarten.

§ 7. Meſsvorrichtung. Zum Ausmessen der Spektrogramme bediente ich mich der nach Kaysers Angabe von Wolz in Bonn konstruierten Teilmaschine[33]). Die Schraube hat eine Ganghöhe von $^1/_3$ mm, läßt $^1/_{8000}$ mm ablesen und bedarf keiner besonderen Korrektionen. Das Messen der Aufnahmen am Gitter geschah nach der von Kayser[34]) angegebenen Methode, wobei zur Erzielung größerer Genauigkeit und zur Eliminierung des kleinen periodischen Fehlers der Schraube jede unabhängige Messung das Mittel aus vier Einstellungen an verschiedenen Stellen desselben Schraubenganges ist. Als Leitlinien dienten die Kayserschen Eisenlinien[35]) bis 4500 Å, von da ab nach den längeren Wellen zu die Fe-Linien aus Rowlands Sonnenatlas.[36]) Das Mikroskop der Teilmaschine hat zum Einstellen sowohl ein Fadenkreuz, als auch mehrere parallele Fäden in verschiedenem Abstand. Wo es möglich war, benutzte ich das Fadenkreuz, wobei natürlich Fe- und P-Linien in gleicher Höhe gemessen wurden. Da aber bei den Aufnahmen am kleinen Gitter wegen des Linienreichtums des Eisenspektrums zu häufig Koinzidenzen eintraten, maß ich Films zuletzt mit dem engen Fadenpaar aus, wobei also auf die Phosphorlinien außerhalb des Eisens eingestellt wurde. Um eine Verschiebung der Leitlinien gegen die zu messenden zu vermeiden, wurde das Vergleichsspektrum bei den hierzu verwendeten Aufnahmen oben und unten aufgenommen. Es zeigte sich nun aber bei einer Reihe von Aufnahmen, daß die beiden Teile der Fe-Linien statt in einer Richtung schief gegeneinander standen. Ein ziemlich gleichmäßiges Verziehen der Gelatineschicht auf größere Strecken ist nicht sehr wahrscheinlich. Einen bestimmten Grund für dieses eigentümliche und die Genauigkeit der Messung in Frage stellende Verhalten weiß ich jedoch nicht anzugeben. — Die Aufnahmen am Spektroskop wurden, da bei der geringen Dispersion und der provisorischen Aufstellung eine größere Genauigkeit als auf 1—2 Å sich nicht erreichen ließ,

der Einfachheit halber derart gemessen, daß linear zwischen zwei Endnormalen interpoliert und nach dazwischen liegenden Leitlinien graphisch die Korrektion ermittelt wurde.

III. Linienspektren.

a. Beobachtungen.

§ 8. **Bogenspektren.** Das Bogenspektrum erzeugte ich anfangs mit Phosphorpentoxyd in ausgebohrter Kohle; da dieses aber zu flüchtig ist, versuchte ich es mit Kalium-Phosphat, Natrium-Phosphat und Natrium-Phosphorammonium. Die besten Ergebnisse lieferte Kaliumphosphat. Dieses muß, um den Strom zu leiten, zunächst geschmolzen und heiß gehalten werden. Die Farbe des Bogens war in allen Fällen ein mattes Grau. Das Spektrum, das am kleinen Gitter photographiert wurde, zeigte sich in den Grenzen, innerhalb deren ich die Bedingungen variierte, als unveränderlich. Gewöhnlich ließ ich den Bogen brennen bei 72 Volt und 8—15 Ampère, wobei beide Elektroden aus Kohle waren und die ausgebohrte untere, meist positive Elektrode das Material trug; oder die obere Elektrode war Kohle, die untere dagegen geschmolzenes Kaliumphosphat in Blechtasse, so daß also große Dampfdichte herrschte; oder ich ließ den Bogen bei geringer Spannung (54 V.) und kleinster Stromstärke bei 8 bis 10 mal größerer Expositionszeit brennen; oder ich speiste den Bogen mit Wechselstrom von etwa 60 Wechseln und 70 Volt Spannung; stets zeigte sich dasselbe Spektrum: 4 Linien im Ultravioletten, paarweise in gleichem Abstande mit mehr oder minder stark ausgeprägten Intensitätsunterschieden, und ein Bandenspektrum, das vielleicht 2 weitere Linien des Linienspektrums enthält. Exner und Haschek geben 9 Linien mehr an. Davon sind 2 breite und unscharfe nur Linienanhäufungen im Bandenspektrum; 6 scheinen Germaniumlinien zu sein und eine stimmt mit einer Ga-Linie überein.

§ 9. **Spektren der Geifslerröhre.** Wegen der komplizierten Verhältnisse, die das Spektrum der Geißlerröhre beeinflussen, will ich zunächst nur beschreiben, was ich in einzelnen, besonders charakteristischen Fällen beobachtet habe. Bei enger Kapillare (1 mm) trat auch ohne Leidener Flaschen das Linienspektrum mit grünlicher Farbe auf. Bei etwas weiterer Kapillare tritt das Linienspektrum nur mehr bei eingeschalteter Kapazität auf. Bei 1,5—1,7 mm weiter Kapillare erhält man bei 1—2 Leidener Flaschen, kurzer (1—3 mm) Funkenstrecke und mäßigem Erhitzen ein grünlich-gelbes Licht.

Die Linien sind scharf oder haben nur sehr schwache Verbreiterungen. Im Spektroskop sind auffällig eine grünliche Gruppe von etwa 10 Linien zwischen 5250 und 5500 Å und 2 blaue Gruppen unterhalb 4600 Å; dazwischen sind im Grünen meist nur die Linien bei 4944 und 4970 Å zu sehen.

Dieselbe Farbe des Lichtes und die gleichen charakteristischen grünlichen und blauen Liniengruppen erhielt ich bei Kapillaren von 3 mm Weite bei 1 Leidener Flasche ohne Funkenstrecke und bei etwas höherem Druck als bei der engen Haarröhre. Die Entladungen gingen gleichmäßig und ohne merkbare Pausen hindurch. — Wurde bei dieser Anordnung weniger stark erhitzt, so wurde die Farbe in der Kapillare bläulich; die Intensität der beiden Liniengruppen fiel ab und zwischen 4600 und 4900 Å trat eine Anzahl von Linien stärker hervor. Zugleich änderte sich die Art der Entladung: zwischen den einzelnen Entladungen traten kurze Pausen ein und am Rande des Staniolbeleges der Flasche traten beim Aufleuchten der Röhre Büschelentladungen auf. — Dasselbe wie durch Erniedrigen des Druckes erreichte man durch Einschalten einer kurzen Funkenstrecke (1—2 mm). In beiden Fällen blieben die Linien völlig scharf und es trat kein kontinuierlicher Grund auf. — Verstärken des Primärstromes im Induktorium bewirkte nur eine Intensitätszunahme aller Linien ohne Verbreiterungserscheinungen. Erhöhte man den Druck, der nach dem oben Gesagten, wenn niedrig, ein bläuliches, wenn etwas höher, ein grünlich-gelbes Licht verursachte, noch weiter, so fiel ziemlich plötzlich die Gesamtintensität ab. Die Linien verblaßten und es trat gleichzeitig das Bandenspektrum *A* (§ 16) auf, das bei weiterem Erhitzen trotz der eingeschalteten Kapazität das Linienspektrum völlig verdrängte.

Bei Einschalten von 5 Leidener Flaschen erhielt ich schon bei etwas niedrerem Druck das Bandenspektrum, bei höherem Druck wieder das Linienspektrum mit gelbem, ziemlich schwachem Licht. Wurde der Druck noch höher, durch Benutzung von 2 Bunsenbrennern, so trat ganz unvermittelt ein blendend helles Licht auf, weiß mit einem Stich ins Gelbe. Erhitzte man noch weiter, so wurden die Entladungen in der Röhre fadenförmig, darauf wurde der leuchtende Faden in der Nähe der Elektroden, die zu glühen anfingen, verästelt; die einzelnen Fäden erhielten einen rosafarbigen Saum; schließlich war der Druck so hoch, daß keine sichtbaren Entladungen mehr hindurchgingen. Ließ man die Röhre sich allmählich abkühlen, so gingen zunächst einige stoßweise Entladungen

durch, ehe die Röhre wieder regelmäßig leuchtete. Die Aufnahme dieses hellen Lichtes zeigte einen nicht sehr starken kontinuierlichen Grund im Blauen und nur die stärksten Linien wenig verbreitert; zwischen 4600 und 5200 Å sind auch hier wenig Linien. — Fast das gleiche Spektrum mit nur etwas stärkerem zusammenhängendem Grund ließ sich bei gleicher Röhre (3 mm weiter Kapillare) und gleicher Kapazität (5 Flaschen) ohne hohen Druck erreichen, wenn nur eine möglichst große Funkenstrecke (etwa 7 mm) eingeschaltet wurde.

Die stärksten Verbreiterungserscheinungen traten jedoch auf bei engerer Kapillare (1,5—1,7 mm), 2—3 Leidener Flaschen und ganz großer Funkenstrecke (10 mm und mehr). Dabei war das Licht bläulich-weiß; fast über das ganze Gebiet (stark bis etwa 3600 Å, schwach bis etwa 2600 Å) lagerte sich ein zusammenhängender Grund; die meisten Linien waren verbreitert, ein Teil nur einseitig, und im Ultraviolett waren ganze Gruppen von Linien, insbesondere auch unscharfe, gegen Aufnahmen bei anderen Bedingungen neu oder verstärkt. Im weiten Teil der Röhre, wovon auf einer Aufnahme die an die Kapillare grenzende Stelle mitphotographiert wurde, fehlte der kontinuierliche Grund, die Verbreiterungen waren gering und die nach Rot verbreiterten Linien waren relativ schwächer geworden als die zweiseitig verbreiterten.

Wurde in einen der Drähte die starke Selbstinduktion eingeschaltet, so blieben alle Linien scharf. Die Gesamtintensität fiel stark ab, insbesondere waren die ultravioletten Linien sehr schwach. Im kapillaren Teil treten bei okularer Beobachtung einzelne Linien besonders stark hervor, so besonders neben einer roten 2 grüne, wohl die beiden bei 5254 und 5438 Å, und die blauen bei 460 $\mu\mu$. Vor den grünlichen Linien lagert sich eine Gruppe von schwachen neuen Linien zwischen 500 und 530 $\mu\mu$, die je nach Veränderung der Funkenstrecke auftreten oder verschwinden. Diese neuen Linien, sowie auch die blauen unterhalb 4600 Å treten im weiten Teil der Röhre bedeutend stärker hervor, während die beiden genannten grünlichen und die blauen bei 460 $\mu\mu$ geschwächt sind. Dadurch hat das Spektrum im kapillaren und im weiten Teil der Röhre ein ganz verschiedenartiges Aussehen.

Ein ganz ähnliches Spektrum wie im kapillaren Teil bei Selbstinduktion beobachtete ich bei dem ohne Kapazität erzeugten Bandenspektrum, wo das Linienspektrum sich als graue Lichthaut um die Elektrode legte, während der übrige weite Teil wie die Kapillare das Bandenspektrum zeigten.

Ein Bandenspektrum im weiten Teil der Röhre konnte ich nie beobachten, wenn die Kapillare das Linienspektrum zeigte; trat vielmehr das Bandenspektrum (infolge höheren Druckes) auf, so war es gleichzeitig in der ganzen Röhre sichtbar. Die ultravioletten Bandenspektren *B* und *C* (s. § 17 und 18) erhielt ich bei bläulichem Licht mit scharfen Linien, bei hohem Druck und bei Selbstinduktion, aber nie bei Verbreiterungen durch Anwendung der Funkenstrecke. — Ein Unterschied im Spektrum an den beiden Elektroden war nicht festzustellen. Sind Verunreinigungen vorhanden, so übernehmen diese leicht die Elektrizitätsüberführung zum Teil oder ganz; der zusammenhängende Grund bleibt dann leicht weg und die Verbreiterungen sind schwächer; natürlich fällt auch die Intensität der Phosphorlinien. So gelang es mir, bei vorhandener Wasserstoffverunreinigung bloß durch Vergrößerung der Funkenstrecke die Phosphorlinien fast sämtlich (bis auf 10 Linien) zum Verschwinden zu bringen, während H_β, H_γ und H_δ eine Breite von mehreren Hundert Å erhielten. — Zu bemerken wäre noch, daß jeder Änderung des Spektrums durch Druck wie Entladungsart eine Änderung im Geräusch des Unterbrechers, der Funkenstrecke, sowie der Leidener Flaschen entsprach.

Bei unserer geringen Kenntnis über den Vorgang der Lichterregung und der Unmöglichkeit, die einzelnen Bedingungen zu isolieren, läßt sich natürlich der Einfluß der einzelnen Bedingungen nur ganz roh aus obigen Beobachtungen herleiten. Als hauptsächlichste Faktoren traten in obigem auf: Kapazität, Selbstinduktion, Funkenstrecke und in der Röhre Stromdichte und Druck. Die eingeschaltete Kapazität bringt in erster Linie die Wirkung hervor, das Bandenspektrum in das Linienspektrum überzuführen. Daneben verstärkt sie, wohl infolge der größeren entladenen Elektrizitätsmengen, die Wirkung der Funkenstrecke. — Den langsamen Schwingungen bei starker Selbstinduktion ist es wohl zuzuschreiben, daß bei ihr die längeren Lichtwellen stärker erregt werden als die kurzen. — Die Funkenstrecke, die das Entladungspotential vergrößert und die Entladung disruptiver macht, hat neben Vergrößerung der Lichtstärke hauptsächlich den Erfolg, daß sie Verbreiterung der Linien und kontinuierlichen Grund hervorruft. — Größere Stromdichte infolge engerer Kapillare verstärkt im wesentlichen die Wirkung der Funkenstrecke; daneben scheint sie noch besondere Wirkungen hervorzurufen (bei engster Kapillare ohne Leidener Flasche Linienspektrum, Unterschied zwischen Spektrum

im engen und weiten Teil der Röhre bei Selbstinduktion). — Die Wirkung des in der Röhre herrschenden Druckes beruht meines Erachtens in der Hauptsache auf der dadurch bedingten veränderlichen Leitfähigkeit des Phosphordampfes. Und zwar scheint geringster Widerstand in der Röhre die Wirkung der eingeschalteten Kapazität aufzuheben, worauf der Übergang des bei niedrigerem oder höherem Druck vorhandenen Linienspektrums in das Bandenspektrum hindeutet. Die bei ganz hohem Druck auftretende Verbreiterung ist möglicherweise grundsätzlich verschieden von der bei niederem Druck infolge großer Funkenstrecke auftretenden; dafür scheint wenigstens der Umstand zu sprechen, daß bei hohem Druck einseitige Verbreiterungen nicht festzustellen waren, und daß ein Bandenspektrum auftrat, während bei großer Funkenstrecke viele Linien nach Rot verbreitert waren und Bandenspektren stets fehlten. Was den immer nur in Verbindung mit den Verbreiterungen auftretenden kontinuierlichen Grund anlangt, so lasse ich es dahingestellt, ob man ihn auffassen soll als eine Fortsetzung der Verbreiterung der Linien, also als nicht selbständig und als von den Elektronen herrührend, oder, wie man es bei hohem Druck vermuten möchte, von einem Zusammenstoß von Molekeln oder großen Molekularkomplexen (Kayser) verursacht. Auf jeden Fall steht er, da er nie selbständig auftritt, im Zusammenhang mit der Ursache der Verbreiterungserscheinungen.

§ 10. **Funkenspektren.** Das Funkenspektrum wurde nach de Gramont erzeugt, indem Kaliumphosphat auf Platinblech aufgeschmolzen wurde und zwischen diesem und gegenüberstehendem Platindraht als Elektroden der stark kondensierte Funke des Induktoriums übersprang. Die Aufnahme zeigt unter den stark vorhandenen Luftlinien das Phosphorspektrum ähnlich dem der Geißlerröhre. Die Linien wurden nach einer Aufnahme des Pt-Funkenspektrums ausgesucht und durch Vergleich mit dem Geißlerrohrspektrum identifiziert. Neue Linien konnten, vielleicht wegen der vielen fremden Linien, nicht festgestellt werden. Das Aussehen der meisten Linien ist „neblig“ nach Hartleys Bezeichnungsweise, d. h. die Linien sind von etwas größerer Breite als die scharfen und von gleichmäßiger Helligkeit, also ohne stärkeren Kern. Im Ultraviolett sind 4 Linien bei 2534, 2536, 2553, 2555 Å, die 4 Linien des Bogens, scharf. — Einschalten der geringeren Selbstinduktion bringt fast keine Veränderung im Spektrum hervor. Im Ultraviolett fehlen einige Linien. Bei dieser Aufnahme bemerkte ich, daß die nebligen Linien als „tips“

an den Elektroden auftreten, während die 4 „Bogenlinien“ durchgehen. Die 4 Linien bei 2534/55 stammen demnach von anderen leuchtenden Teilchen, bezw. einer anderen Entladungsart, als die nebligen „Funkenlinien“.

Ersetzt man die schwächere Selbstinduktion durch die starke, so tritt im Spektrum eine durchgreifende Veränderung ein: an Stelle des Linienspektrums der Luft tritt das Stickstoffbandenspektrum auf, das auch Kühlung der Elektroden mit eingeblasener Luft nicht beseitigt. Zugleich verschwindet das ganze Linienspektrum des Phosphors, bis auf die 4 Bogenlinien im Ultraviolett. Im Spektroskop sieht man bei eingeschalteter zweiter Funkenstrecke die grünen Phosphorlinien zeitweise aufleuchten, und auf einer der Aufnahmen waren sie schwach zu sehen; diese Linien behielten trotz der Selbstinduktion ihren Charakter als neblige Linien. Allem Anschein nach hing das Auftreten der „Funkenlinien“ in erster Linie, jedoch nicht ausschließlich, vom Einschalten und von der Größe der zweiten Funkenstrecke ab. — *Die starke Selbstinduktion hat demnach nicht*, wie de Gramont bei okularer Beobachtung glauben mußte, *die Wirkung, daß das Spektrum des Metalloids verschwindet, sondern sie macht, wie dies bei Metallen schon bekannt ist, das Funkenspektrum dem des Bogens ähnlich;* die Funkenstrecke scheint dieser Wirkung entgegen zu arbeiten. Auffällig ist die verschiedene Wirkung der Selbstinduktion bei Funke und Geißlerröhre. Vielleicht rührt der Unterschied daher, daß das Leuchten in der Röhre in viel höherem Grad wie beim Funken den Charakter der Büschelentladung trägt.

Rowland bestreitet das Vorhandensein von Phosphor in der Sonne.[37]) Falls Phosphor in der Sonne mit dem Licht des Bogenspektrums leuchtet, so läßt sich die Frage nicht entscheiden, da aus dem Gebiet, wo die 4 Bogenlinien liegen, infolge der Luftabsorption kein Sonnenlicht mehr zur Beobachtung gelangt.

b. Messungen.

§ 11. Wenn auch der mittlere Fehler der Messungen bei scharfen Linien 0,03 Å und weniger betrug, so mag wegen der § 7 erwähnten scheinbaren Schichtverziehungen der wirkliche Fehler größer sein. Die Intensitätsangaben beruhen auf Schätzungen; ich benutzte die gebräuchliche Skale von 0 (für ganz schwache, im Mikroskop nicht immer bestimmt erkennbare Linien) bis 10 (für die

stärksten Linien). Zur Angabe des Aussehens der Linien benutze ich folgende Abkürzungen:

s = scharf

b = breit

vb = verbreitert; die Linie hat in der Mitte einen starken Kern und fällt nach beiden Seiten ab.

r = nach Rot verbreitert; die Linie hat nach der kurzwelligen Seite einen scharfen Rand und ein Maximum; sie macht den Eindruck der Hälfte einer zweiseitig verbreiterten Linie.

v = nach Violett verbreitert; vergl. r.

u = unscharf; die Linie hat keine scharfen Ränder und keinen starken Kern.

ur = unscharf nach Rot (vergl. r); am scharfen, nach Violett liegenden Rand ist kein Maximum.

uv = unscharf nach Violett (vergl. ur).

n = neblig, s. S. 11.

d = doppelt; die Linie ist vielleicht doppelt, läßt sich aber nur einfach messen.

su = selbst-umgekehrt.[38])

Großbuchstaben bei diesen Abkürzungen bedeuten, daß der Charakter besonders stark ausgeprägt ist.

Um das verschiedene Aussehen der besprochenen Spektren zu veranschaulichen, sind Stärke und Aussehen der Linien nach verschiedenen Aufnahmen angegeben.

Dabei waren folgendes die speziellen Bedingungen:

1. [gß; F-S]. Geißlerröhre; **H**-förmig fürs Sichtbare; mit Quarzfenster für Ultraviolett und Eiskühlung des Ansatzes, Kapillare 1,7 mm weit; 2 Leidener Flaschen; Funkenstrecke über 10 mm; Primärstrom $4^1/_2$—5 Amp.; Belichtungszeit 120 Min. [Starke Verbreiterung und starker kontinuierlicher Grund infolge großer Funkenstrecke und enger Kapillare.]
2. [gß; Dr]. Geißlerröhre, **H**-förmig; Kapillare 3 mm weit; 5 Leidener Flaschen; keine Funkenstrecke; Erhitzung möglichst stark, daher Druck hoch; 5 Amp. primär; Belichtung 100 Min. [Verbreiterung und schwächerer kontinuierlicher Grund infolge des Druckes.]
3. [gß; s]. Geißlerröhre, **H**-förmig; Kapillare 3 mm weit; keine Funkenstrecke; 1 Leidener Flasche; $4^1/_2$ Amp.; Druck gering, Belichtung 120 Min. [Licht bläulich; Linien scharf.]

4. [gß; S-I]. Geißlerröhre, **H**-förmig; Kapillare 3 mm; Funkenstrecke 3—4 mm; 4 Leidener Flaschen; $4^1/_2$—5 Amp.; Belichtung 180 Min.; in den einen sekundären Draht ist die starke Selbstinduktion eingeschaltet.
5. [fu]. Funke von Pt nach Kaliumphosphat überspringend; 4 Leidener Flaschen; 4 Amp.; Hilfsfunkenstrecke 4—5 mm; Belichtung 60 Min.
6. [fu; S-I]. Funke nach Kaliumphosphat; 4 Leidener Flaschen; 4 Amp.; Hilfsfunkenstrecke $^1/_2$—1 mm; Belichtung 120 Min.; starke Selbstinduktion eingeschaltet.
7. [bo]. Kaliumphosphat im Bogen; 10 Amp.; 72 Volt; Belichtung $^3/_4$ Min.

Die beigefügten Abkürzungen finden in der Tabelle Verwendung. Über die zugleich auftretenden Bandenspektren vergl. das § 9 Gesagte.

HK bedeutet: beobachtet von Hagenbach und Konen.
PH „ „ „ Plücker und Hittorf.
S „ „ „ Salet.
EH „ „ „ Exner und Haschek.

Linienspektren des Phosphors.

λ	Stärke und Aussehen[1]) bei							Bemerkungen
	gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	
2389,93	0	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	—	—	—	
2419,81	1 s				—	—	—	
24,42	2 s				—	—	—	
27,83	1 s				—	—	—	
40,97	2 s				—	—	—	
54,55	1				—	—	—	
77,86	3				—	—	—	
78,31	3				—	—	—	
82,05	3 s				—	—	—	
84,24	5				3	—	—	
96,04	3 s				—	—	—	
97,42	4 s				2	—	—	
2501,01	4				—	—	—	
34,10	4				4 s	3 s	3	EH; HK[2])
35,72	4				5 s	5 s	4	EH; HK
47,90	0				—	—	—	
53,41	4				5 s	4 s	4	EH; HK

1) Wenn kein Aussehen angegeben, so ist die betreffende Linie in der Spalte „gß F-S" schwach verbreitert, in der Spalte „fu" neblig, in den übrigen Spalten scharf.

2) Die Angaben bei Hagenbach und Konen sind durchweg etwa 4 Å zu hoch; nach Berücksichtigung dieser Korrektur jedoch etwas genauer, als von den Autoren angegeben.

λ	Stärke und Aussehen bei gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	Bemerkungen
2555,05	4	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	Unterhalb 2700 Å nicht untersucht	4 s	3 s	3	EH; HK
99,8	0 u				—	—	—	
2603,81	2 s				—	—	—	
05,54	4 s				—	—	—	
06,11	3 s				2	—	—	
11,14	3 s				—	—	—	
24,85	3 s				—	—	—	
26,25	4 s				—	—	—	
28,64	2 s				1	—	—	
32,72	4 s				—	—	—	
36,87	3				—	—	—	
38,28	2				0	—	—	
44,30	5 s				—	—	—	
50,4	0 U, b				—	—	—	
60,6	1 U, B				—	—	—	
64,09	3 s				—	—	—	
69,2	0 u, b				—	—	—	
76,38	3 s				—	—	—	
77,32	1				—	—	—	
80,46	{3 U, B / u r?}				—	—	—	
85,08	2 s				—	—	—	
86,68	0				—	—	—	Hg?
88,16	0				—	—	—	
94,17	0				—	—	—	
96,40	0				—	—	—	
98,28	0				—	—	—	
2710,50	3 s	—	—	—	—	—	—	
11,38	2	—	—	—	—	—	—	
12,5	0	—	—	—	—	—	—	
15,90	2 u, b	—	—	—	—	—	—	
24,96	4 s	—	—	—	—	—	—	
26,54	0	—	—	—	—	—	—	
28,90	4	—	—	—	—	—	—	
29,29	3	—	—	—	—	—	—	
32,3	0 u, b	—	—	—	—	—	—	
39,42	5 s	—	—	—	—	—	—	
40,00	3	—	—	—	—	—	—	
52,81	2 s	—	—	—	—	—	—	Hg?
58,62	4 s	—	—	—	—	—	—	
67,3	1 U, b	—	—	—	—	—	—	
71,93	0 u, b	—	—	—	—	—	—	
75,7	1	—	—	—	—	—	—	
76,36	1	—	—	—	—	—	—	
79,9	0	—	—	—	—	—	—	
80,89	3	—	—	—	—	—	—	
82,22	0	—	—	—	—	—	—	
90,09	1	—	—	—	—	—	—	
2809,59	0	—	—	—	—	—	—	
15,97	1	—	—	—	—	—	—	
23,10	4 Ur	—	—	—	—	—	—	
25,27	2	—	—	—	—	—	—	
26,6	4 Ur	—	—	—	—	—	—	
57,07	2	—	—	—	—	—	—	
62,17	3 s	—	—	—	—	—	—	
66,25	4 s	—	—	—	—	—	—	
73,27	1	—	—	—	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	Bemerkungen
2876,0	2 u, b	—	—	—	—	—	—	
77,64	3 s	—	—	—	—	—	—	
78,81	1	—	—	—	—	—	—	
82,86	4 s	—	—	—	—	—	—	
84,01	5 r?	—	o	—	3	—	—	
87,40	1	—	—	—	—	—	—	
95,43	5 vb	—	1	—	3	—	—	
99,2	o u	—	—	—	—	—	—	
2910,50	2 u	—	—	—	—	—	—	
12,15	2	—	—	—	—	—	—	
18,67	1 u, b	—	—	—	—	—	—	
19,75	o u	—	—	—	—	—	—	
24,19	1 u	—	—	—	—	—	—	
27,54	o u	—	—	—	—	—	—	
31,4	o u	—	—	—	—	—	—	
37,47	1 u	—	—	—	—	—	—	
39,78	o u	—	—	—	—	—	—	
42,50	o u	—	—	—	—	—	—	
45,63	2	—	—	—	—	—	—	
48,25	2 u, b	—	—	—	—	—	—	
58,8	o u, b	—	—	—	—	—	—	
61,51	2 u	—	—	—	—	—	—	
64,08	1	—	—	—	—	—	—	
67,42	o	—	1	1	—	—	—	Hg?
70,25	o	—	—	—	—	—	—	
77,7	2 U, B	—	—	—	—	—	—	
78,7	3 V?	—	—	—	—	—	—	
80,7	2 u, d?	—	—	—	—	—	—	
83,9	o	—	—	—	—	—	—	
91,3	o	—	—	—	—	—	—	
3021,64	—	—	o	—	—	—	—	Hg?
23,4	o u	—	—	—	—	—	—	
24,9	o	—	—	—	—	—	—	
27,3	2 u	—	—	—	—	—	—	
28,8	1 u	—	—	—	—	—	—	
37,0	1 u	—	—	—	—	—	—	
38,3	2	—	—	—	—	—	—	
43,1	o u	—	—	—	—	—	—	
46,8	o u	—	o u	—	—	—	—	
52,0	1 u, b	—	—	—	—	—	—	
71,95	3 s	—	—	—	—	—	—	
75,26	2 u	—	—	—	—	—	—	
81,9	o u, b	—	—	—	—	—	—	
3111,6	o u	—	—	—	—	—	—	
24,42	2	—	—	—	o	—	—	
25,79	2	1	2	3	—	—	—	Hg?
30,51	3 s	—	—	—	1	—	—	
34,83	o u, b	—	—	—	—	—	—	
38,70	o u	—	—	—	—	—	—	
44,51	3	—	—	—	—	—	—	
50,03	o	—	—	—	—	—	—	
51,80	1	—	—	—	—	—	—	
53,36	1	—	—	—	—	—	—	
54,87	o	—	—	—	—	—	—	
56,12	o	—	—	—	—	—	—	
57,86	2	—	—	—	—	—	—	
60,4	o u	—	—	—	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei							Bemerkungen
	gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	
3162,47	4	—	o	—	o	—	—	
64,00	4	—	o	—	o	—	—	
71,97	4	o	o	—	—	—	—	
75,27	5 s	—	—	—	—	—	—	
76,7	1	—	—	—	—	—	—	
84,95	4	—	1 u	—	1	—	—	
86,37	4	2	1 s	—	1	—	—	
94,8	o	—	—	—	—	—	—	
3200,5	1	—	—	—	—	—	—	
01,93	1	—	—	—	—	—	—	
02,70	1	—	—	—	—	—	—	
03,5	o	—	—	—	—	—	—	
04,17	3	—	—	—	—	—	—	
08,63	o	o	—	—	1	—	—	
19,43	6 vb	5	3	—	4	—	—	HK?
25,14	1	—	—	—	—	—	—	
33,74	6 vb	5	4	—	4	—	—	HK
42,47	1	—	—	—	—	—	—	HK?
46,07	—	—	—	1	—	—	—	
53,72	1	o	—	—	—	—	—	
57,9	1 s	—	—	—	—	—	—	
59,33	1 u	—	—	—	—	—	—	
64,4	o	—	—	—	—	—	—	
70,57	—	—	—	2	—	—	—	
77,94	3 s	—	o	—	o	—	—	
80,34	3 u	—	o u	—	o	—	—	
83,34	2	—	o u	—	—	—	—	
85,93	2	—	o	—	—	—	—	A?
96,44	o u	—	—	—	—	—	—	
3301,97	1 s	—	o	—	—	—	—	A?
08,99	6 vb	4	3	4	3	—	—	HK
18,38	1 u	2	1	o	2	—	—	
41,54	—	—	o	1	—	—	—	Hg? A?
47,85	6 s	3	2	—	1	—	—	A?
60,63	3	—	—	—	—	—	—	
64,57	6 s	2	2	—	3 P?	o?	—	
71,24	5 s	o	1	—	2	—	—	HK
72,84	4	—	—	—	2	—	—	
77,66	4 u	5	2	2	—	—	—	
78,90	4 d?	—	—	—	—	—	—	HK
95,49	4 s	—	—	—	o	o?	—	
3404,47	5	5	3	2	—	—	—	
07,07	4	—	—	—	—	—	—	
09,856	—	—	—	—	—	—	2?	EH
13,65	5 s	—	—	—	—	—	—	
19,38	6	5	4	3	3	—	—	HK
24,721	—	—	—	—	—	—	2?	EH
25,01	6	5	4	3	3	—	—	HK
26,33	4	4	3	2	1	—	—	
30,23	3	—	—	—	—	—	—	
70,97	4	3	—	—	—	—	—	
73,02	5	o	3	3	—	—	—	
74,29	5	o	o	—	—	—	—	
77,59	3	3	—	—	—	—	—	
78,88	3	o u, b	2	2	—	—	—	
85,15	4	o u, b	—	—	—	—	—	
88,92	5	2	o u	—	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	Bemerkungen
3490,59	5	4	3	2	—	—	—	
91,61	0 u	1	0	—	—	—	—	
3503,14	5	4	3	3	1	—	—	HK
04,65	2	—	—	—	—	—	—	
07,51	6 vb, d?	6	4	3	3	0?	—	HK
16,30	5	4	3	2	—	—	—	
18,75	4 u, d	3	0	1	—	—	—	
19,37	—	2	0	0	—	—	—	
27,25	3	2	0	0 u	—	—	—	
30,39	5	4	2	2	4	—	—	
33,21	} 4 d	3	1	0	—	—	—	
33,81		2	0	0	—	—	—	
36,44	3	2	0	—	—	—	—	
51,30	3 u	3	1	1	0	—	—	
52,63	6	3	3	—	1	—	—	
56,63	6	6	4	2	2	—	—	
60,07	3	5	3	2	2	—	—	
62,62	3	4	2	2	0	—	—	
66,57	5	5	3	3	2	—	—	
70,48	3 d	1	—	—	—	—	—	
77,75	4 d	0 d	—	—	2	—	—	HK?
80,50	3	0	—	—	—	—	—	
83,75	4	0	—	—	—	—	—	
87,50	3 d?	1	—	—	—	—	—	
3617,24	6 vb	6	3	3	2	—	—	HK 3596
20,80	2	3	—	—	—	—	—	
23,25	2	2	0	0	—	—	—	
24,83	1	—	—	—	—	—	—	
31,55	4	3	2	1	—	—	—	
53,53	6 vb	6	3	3	3	—	—	HK
59,41	4	3	1	0	—	—	—	
64,34	6 vb	6	3	2	3	—	—	
68,74	4 s	1	0	—	—	—	—	
76,41	6 vb	6	4	3	4	—	—	HK
3706,20	7 vb	7	6	4	6	—	—	HK
10,60	3 u	4	1	1	—	—	—	
16,00	4	4	2	3	2	—	—	
17,17	5	7	3	3	} 5	—	—	} HK
17,77	5	—	3	3		—	—	
23,77	3	3	1	1	—	—	—	
28,81	4 d	4	2	2	2	—	—	
29,51	2	—	1	—	—	—	—	A?
33,41	4 s	—	—	—	—	—	—	
44,36	5 s	2	1 u	—	1 s	—	—	
61,96	3	3	1	2	—	—	—	
68,85	4	4	2	—	—	—	—	
75,17	3	0	—	—	—	—	—	
86,84	2	2	0 u	0	—	—	—	
88,21	2 u, d?	3	0 u	0	—	—	—	
93,75	3	4 d	1 d?	1 d	—	—	—	
95,24	3	3	1	2	—	—	—	
99,6	1 u	2	0 u	—	—	—	—	A?
3802,22	6	4	3	—	2	—	—	HK
27,59	7 r	8	5	4	3	—	—	HK
37,29	3	—	—	—	—	—	—	
41,8	1 u, d?	—	—	—	—	—	—	
50,77	2 u, d	—	2	0	—	—	—	A?

λ	Stärke und Aussehen bei							Bemerkungen
	gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	
3877,84	1 u	0	—	—	—	—	—	HK 3887
85,32	7 r	7	5	4	3	—	—	HK
95,17	6 s	4	2	—	—	—	—	
3904,93	6 s	4	2	—	—	—	—	
14,41	6 r	3 u	2	—	—	—	—	
22,86	4 s	2	0	—	—	—	—	
27,44	3	4	2	2	—	—	—	
28,72	3	2	2	—	—	—	—	A?
33,52	4 s	4	1	—	—	—	—	
51,65	5	4	2	—	—	—	—	
57,77	6	5	4	—	1	—	—	
67,69	2	2	—	—	—	—	—	
73,25	2	2 u	—	—	—	—	—	
78,42	8 Vb	9 vb	7	0	6	—	—	HK
86,01	3	0	0	—	—	—	—	
97,31	5 s	4	2	—	—	—	—	
4013,95	—	3	2	—	—	—	—	
19,60	4 s	5	3	4	—	—	—	HK
33,83	2	3	2	1	—	—	—	
36,37	2 u, b	3 s	1	0	—	—	—	
39,06	—	2	0	0	—	—	—	A?
41,21	—	—	—	0	—	—	—	
44,64	7 vb	7 vb	7	5 su	6	—	—	HK
46,61	3	3 s	6	5 su	6 s K?	—	—	Hg?
54,02	1	2	2	—	—	—	—	
57,54	4 s	5	5	—	1	—	—	
59,42	6	6	7	2	6	3?	—	HK
62,23	2 u	4	3	2	—	—	—	
64,79	3 r?	4	3	2	—	—	—	
72,28	3	5	3	2	—	—	—	A?
74,75	0	0	0	—	—	—	—	
75,89	2 s	—	—	—	—	—	—	
77,90	2	3	4	3	—	—	—	Hg?
80,19	7	7	6	2	—	—	—	HK
82,36	1	—	0	—	—	—	—	
85,70	1	1	0 u	—	—	—	—	
89,40	3	1	1	—	—	—	—	
91,68	3 r, d?	5	4	3	—	—	—	HK
94,58	3	4	3	2	—	—	—	HK
4102,3	0	—	—	—	—	—	—	
09,34	5	6	4	4	—	—	—	HK
17,24	4	4	3	3	—	—	—	HK
19,11	2	2	1	1	—	—	—	
20,93	2 u, b	2	1	—	—	—	—	
22,16	—	0	0	—	—	—	—	
27,64	5 r?	6	6	4	2	—	—	HK
30,92	3 u?, r?	4	3	3	1	—	—	
31,9	1	0	0	—	—	—	—	A?
37,5	2 u	—	—	—	—	—	—	
43,99	4	2 u	1 u	—	—	—	—	
51,35	2	—	—	—	—	—	—	
52,6	2	—	—	—	—	—	—	
57,49	3 u	0 u	0	—	—	—	—	
59,91	2	4	—	—	—	—	—	
60,72	3	—	4	3	—	—	—	
61,80	2	—	—	—	—	—	—	
66,89	2 u	3	2	2	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	Bemerkungen
4172,95	1	2	2	3	—	—	—	
78,52	8 vb	9 vb	7	6 su	5	0?	—	HK
84,09	1 u	2	1	1	—	—	—	
88,23	3 u	2	1 u	—	—	—	—	
89,24	3 u	—	2	—	—	—	—	
93,58	1 u	3	1	0	—	—	—	
99,8	1 u	1	0	—	—	—	—	
4202,40	3 u	0 u	—	—	—	—	—	
05,23	0	—	—	—	—	—	—	
16,72	2	3	3	—	—	—	—	
22,31	7 vb	7 vb	7 su	3	6	1?	—	HK
24,59	2	4	3	3	1	—	—	
28,05	2 d?	3	3	—	—	—	—	
30,26	2	4	3	1	—	—	—	
34,12	3	—	—	—	—	—	—	
41,17	0	2	2	—	—	—	—	
44,71	3	5	4	3	—	—	—	HK
46,84	7 vb	6	7 su	3	5	—	—	HK
49,73	6	3	3	—	—	—	—	
52,45	1	2	1	—	—	—	—	
66,63	1 u	3	3	—	—	—	—	A?
69,61	1 u	1	—	—	—	—	—	
72,01	1 u	—	—	—	—	—	—	
77,62	0 u	1	2	—	—	—	—	A?
82,97	1 u	0 u	1	—	—	—	—	A?
84,45	1 u	—	—	—	—	—	—	
88,68	4·	5	3	3	—	—	—	
94,27	—	—	—	2	—	—	—	
4305,44	1	—	—	1	2	—	—	
08,10	—	—	—	1 u, d?	—	—	—	
17,00	3	—	—	—	—	—	—	
39,30	0	—	1	2	3	—	—	Hg?
48,05	3 d	4	6	3	—	—	—	A?
52,39	3	1	2	1 u, b	—	—	—	
64,26	—	0 u	0	1	—	—	—	
79,79	0	3	3	—	—	—	—	A?
85,50	6 r	7	6	4	2	—	—	HK
4401,16	4 r	2	3	—	1	—	—	
02,13	—	1 u	0	—	—	—	—	
12,11	2 u	2	—	—	—	—	—	HK?
14,45	—	6	3	3	—	—	—	
14,77	5	—	—	—	—	—	—	
17,47	3	5	4	3	—	—	—	HK
20,81	5	7	6	5 su	4	0?	—	HK
23,72	3	3 s	—	2	—	—	—	
24,1	—	—	3 d	—	—	—	—	
26,11	2	3 s	4	1	—	—	—	A?
28,32	5	2 u	3	—	—	—	—	
44,04	4	1	2	—	—	—	—	
52,61	6 r	7	6	4	—	—	—	HK
63,11	5	} 7	6	4	} 1	—	—	} HK
63,87	5		3	—		—	—	
66,27	3	4	4	3	1	—	—	HK
68,14	4	6	5	4	1	—	—	HK; PH
75,43	7 r	8 vb	7 su	5 su	3 n, b	—	—	HK; PH
79,91	5 s	4	4	—	2	—	—	PH?
83,83	3	4	4	3	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	Bemerkungen
4485,46	4	3	2	—	—	—	—	
87,58	—	—	0	—	—	—	—	
99,34	7 r	10 vb	7 su	5 su	1	—	—	HK; PH
4501,4	2	—	0	—	—	—	—	
04,23	3	1	2	—	—	—	—	PH
07,72	3	3	2	—	—	—	—	
12,88	2	—	—	—	—	—	—	
17,91	—	—	—	0	—	—	—	
20,13	—	—	1 u	—	—	—	—	
20,66	2	—	—	—	—	—	—	
23,10	4	3	3	—	—	—	—	
23,90	4	3	3	—	—	—	—	PH
25,23	0	0	0	—	—	—	—	
30,95	7 r	7	6	4	—	—	—	HK; PH
33,98	—	2	1	0	—	—	—	
40,37	5	—	0	—	—	—	—	
41,29	5	2 u	0	—	—	—	—	
45,14	—	—	3	—	—	—	—	A?
46,20	5 s	1	3	—	—	—	—	
48,57	4	2	2	—	—	—	—	
49,4	0	2	—	0	—	—	—	
54,98	6 r?	7	6	4	0	—	—	HK; PH
58,21	6 r	7	6	4	—	—	—	HK
62,11	2	—	0	—	—	—	—	PH
65,39	6 r	6	5	4	1	—	—	HK
75,08	3 s	1	0	—	—	—	—	
81,94	3 u	5	4	3	—	—	—	
83,86	—	—	0	0	—	—	—	Geist?
88,08	8 Vb	9 vb	7	6 su	5	1	—	HK } PH; S
89,96	8 Vb	9 vb	7	6 su	6	1	—	HK } PH; S
95,71	—	—	3	—	—	—	—	
96,16	3	3	3	2	—	—	—	
4602,14	8 Vb, r?	10 vb	8 su	6 su	5	1	—	HK; PH; S
05,70	0	1	1	—	—	—	—	
08,22	—	—	1	1	—	—	—	Geist?
09,64	0	1	3	—	1	—	—	A?
13,01	3	3	1 u	—	—	—	—	
14,0	3	—	—	—	—	—	—	
16,6	—	—	—	1	—	—	—	
22,88	4 u	4	2	—	—	—	—	
26,78	5 r?	6	5	4	—	—	—	HK
28,88	4 r?	5	4	2	—	—	—	
37,34	4 s	—	0	—	—	—	—	
41,90	4 s	2	—	1	—	—	—	
49,23	4 s	—	—	—	—	—	—	
58,29	6 r	6	5	4	1	—	—	HK
61,96	2	0	—	—	—	—	—	
75,96	5	—	2	—	—	—	—	HK: 4672
79,12	6 r	6	4	3	—	—	—	
98,74	3	0	—	—	—	—	—	
4700,97	4 r	3	2	0	1	—	—	
17,18	2 u, b	1 u, b	—	—	—	—	—	
20,44	3	2	2	0	—	—	—	
24,43	5	1 u, b	1	—	—	—	—	
27,02	—	—	2	—	—	—	—	A?
27,64	6	1 u	—	—	—	—	—	
34,45	2 u	1 u	—	—	—	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei							Bemerkungen
	gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	
4736,06	1 u	3	3	0	—	—	—	A?
39,67	3 r	3	1	—	—	—	—	
55,97	3 u	—	—	—	—	—	—	
64,09	2	1	—	—	} 0	—	—	
65,02	2	1	2	—	}	—	—	
78,98	3	1	—	—	—	—	—	
81,89	—	—	—	0	1	—	—	
92,24	5 r	1 u	—	—	—	—	—	
4806,14	1 u	3	4	—	—	—	—	A?
12,50	—	—	—	0	—	—	—	
14,4	3 u, b	1 u, b	—	0	—	—	—	
19,52	2	0 u	—	—	—	—	—	
24,02	0	0 u	—	—	—	—	—	
44,43	3	0 u	—	—	—	—	—	
48,54	—	—	—	1	0	—	—	
54,87	5	3	0	—	0	—	—	
61,57	3 s	—	—	—	0	—	—	H?
63,01	2 s	—	—	—	—	—	—	
64,56	4 r	4	3	1	—	—	—	
72,51	4	2	—	—	0	—	—	
77,16	4 r	0 u	1	—	—	—	—	
83,83	3	1 u	—	—	—	—	—	
88,70	3 d	0 u	—	—	—	—	—	
4927,34	4 r	4	3	0	—	—	—	
33,14	—	—	0	—	—	—	—	
35,73	4 r	4	3	1	2	—	—	HK; S
43,59	7 r	7	5	3	2	—	—	HK
54,50	5 r	5	3	1	—	—	—	HK
69,82	7 r	6	4	2	1	—	—	PH; HK 64
5016,04	—	—	—	1	—	—	—	
40,92	5 r	4	4	1	—	—	—	
45,58	—	—	—	1	—	—	—	
51,77	3	2	1	—	—	—	—	
55,87	2	—	—	—	—	—	—	
62,14	—	1	2	3	—	—	—	A?
67,70	2	—	—	—	—	—	—	
79,45	—	2	0	4	—	—	—	
97	2 U,B	—	—	—	—	—	—	
98,37	—	1	—	2	—	—	—	
5101,09	—	1	—	3	—	—	—	
04,31	3	1	—	—	—	—	—	
08,8	2	—	—	—	—	—	—	
09,7	—	2	0 u	3	—	—	—	
12,13	3	2	1	—	—	—	—	
13,87	—	—	—	0	—	—	—	
20,30	1	1	0	—	—	—	—	
28,65	—	—	0	—	—	—	—	
41,66	4 r	3	3	—	—	—	—	
45,50	—	—	2	—	—	—	—	A?
49,58	—	—	—	2	—	—	—	
52,37	4	4	3	1	—	—	—	
55,01	—	1	—	3	—	—	—	
56,89	4	—	—	—	—	—	—	
62,14	3	1	—	—	—	—	—	
62,44	—	—	—	3	—	—	—	
76,55	5	2	0	—	2	—	—	PH
91,57	6	6	5	4	0	—	—	

λ	Stärke und Aussehen bei							Bemerkungen
	gß F-S	gß Dr	gß s	gß S-I	fu	fu S-I	bo	
5204,02	5	2	2	—	—	—	—	
35,69	5 s	0 u	—	—	—	—	—	
42,80	3	—	—	—	—	—	—	
46,70	—	3	2	0	—	—	—	Geist?
53,65	8 Vb	10 vb	8 su	6	5	0	—	HK; PH; S
55,10	—	—	2	—	—	—	—	
60,65	—	3	2	0	—	—	—	Geist?
62,36	—	—	—	1	—	—	—	
88,14	—	2	1	—	—	—	—	
93,80	—	—	—	3	—	—	—	
96,26	8 Vb	9	7 su	5	4	0	—	HK; PH; S
5303,39	4	2	2	—	—	—	—	
16,25	7 Vb	8	6	5	3	—	—	HK; PH
37,6	—	1	0	—	—	—	—	Geist?
44,91	7 Vb	9	6	4	4	—	—	HK; PH; S
46,00	—	—	—	4	—	—	—	
49,20	1	1	—	—	—	—	—	
52,0	—	1	0	—	—	—	—	Geist?
64,66	—	2	—	3	—	—	—	
68,90	3	2	—	—	—	—	—	PH; S
71,6	3 u	3	—	—	—	—	—	
75,35	—	—	—	2	—	—	—	
78,31	3 r	4	4	3	—	—	—	
87,07	7 vb	8	7	5	4	0	—	HK; PH
5409,86	7 vb	7	7	5	3	—	—	HK; PH
17,24	—	—	—	0	—	—	—	
18,94	—	2	2	1	—	—	—	Geist?
26,13	7 vb	10 vb	8 su	6 su	7	1	—	HK; PH; S
28,31	—	1 u	—	3	—	—	—	
33,39	—	2	2	1	—	—	—	Geist?
37,49	5	4	3	2	—	—	—	
47,30	—	2	—	3	—	—	—	
50,86	6 r	8	5	4	—	—	—	HK; PH
58,55	—	3	2	4	—	—	—	
61,06	6 r?	7	7 su	6 su	—	—	—	HK; PH; S
77,95	1	6	3	6	1	—	—	
83,76	5 r	5	4	3	—	—	—	PH
99,92	7	7	6 su	5	3	0	—	HK; PH?
5503,05	3 u	2 u	—	—	—	—	—	
07,35	5 r	6	4	3	—	—	—	PH? S
14,99	—	3	1	4	—	—	—	
17,30	—	3	1	4	—	—	—	
33,42	—	—	—	2	—	—	—	
41,40	4	6	4	3	—	—	—	
44,71	4	2	—	—	—	—	—	S
47,20	—	1	—	2	—	—	—	
48,79	—	1	—	2	—	—	—	
52,85	2	1	—	—	—	—	—	PH
73,27	—	1	—	2	—	—	—	
83,55	5 r	6	4	3	—	—	—	
88,47	5 r	6	5	3	—	—	—	PH; S
95,48	—	—	1 u	—	—	—	—	
5677,11	—	1	5	—	—	—	—	
85,94	1	1	1	—	2	0	—	
5727,90	2 r	2	2	—	—	—	—	

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption.

Von G. Rudorf.

Bei dem Verfassen eines Berichtes über die Lichtabsorption in Elektrolyten für das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik habe ich unter den vor 30 Jahren veröffentlichten Beobachtungen von Vierordt ein Beispiel gefunden, bei welchem sich der Einfluß der Dissoziation auf die Lichtabsorption *rechnerisch* verfolgen läßt. Es dürfte demnach von Interesse sein, wenn ich diesen Fall hier näher erörtere. In meiner vor 3 Jahren in der Ahrensschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienenen Monographie über „Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie" habe ich gezeigt, wie man die allgemeine Verdünnungsgleichung auf die Lichtabsorption anwenden kann.

Die allgemeine Gleichung für die Lichtabsorption lautet:

$$I = I_0 e^{-\beta l c}.$$

Hierin bedeuten I_0 die eindringende Lichtstärke, I die übrigbleibende Lichtstärke nach dem Durchgang einer Flüssigkeitssäule von der Länge l und der Konzentration c. e ist die Basis der natürlichen Logarithmen und β eine Konstante, welche wir als Absorptionsindex bezeichnen können.

Der von Bunsen und Roscoe eingeführte Extinktionskoeffizient ε gibt an „den reziproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muß, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf ein Zehntel der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abschwächen zu können". Es läßt sich dann leicht zeigen, daß $\varepsilon = c \log e^{\beta}$ ist. Hieraus folgt $\varepsilon/c = \log e^{\beta} =$ konstant unter der Annahme, daß das Beersche Gesetz gilt. Dieses Gesetz sagt aus, daß eine Änderung der Konzentration denselben Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt als eine entsprechende Änderung in der Schichtenlänge, d. h. wenn das Produkt $c \times l$, konstant gehalten wird, die Lichtabsorption auch konstant bleibt. Für das Verhältnis c/ε hat Vierordt die Bezeichnung Absorptionsverhältnis (A) eingeführt. Dies soll also konstant sein und Vierordt glaubte dies aus seinen zahlreichen, im allgemeinen sorgfältig ausgeführten Versuchen, bestätigt zu haben. Es ist jedoch leicht zu sehen, daß A nicht konstant sein kann, wenn Dissoziation stattfindet.

Gehen wir von der Gleichung $I_0 = I e^{-\beta l c}$ aus und nehmen wir an, daß die Farbe durch nur ein Ion bedingt wird und ferner, daß es sich um einen binären Elektrolyten handelt, so haben wir erstens:

$$c = \frac{\alpha}{v},$$

wo c die Konzentration des färbenden Ions, α der Dissoziationsgrad und v die Verdünnung bedeuten.

Zweitens haben wir:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= c \log e^{\beta} \\ &= \frac{\alpha}{v} \log e^{\beta} = \frac{\alpha}{v} \cdot k, \end{aligned}$$

wenn wir statt $\log e^{\beta}$, k setzen.

Durch Anwendung der Ostwaldschen Verdünnungsgleichung:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

und einsetzen des Wertes $\frac{\varepsilon v}{k}$ für α, erhalten wir schließlich:

$$\frac{\varepsilon^2 v^2}{\frac{k^2}{v} - \varepsilon k} = K,$$

oder wenn wir statt $1/v$ die Gesamtkonzentration C setzen:

$$\frac{\varepsilon^2}{k(k C - \varepsilon)} = K,$$

eine Gleichung, die die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Gesamtkonzentration wiedergibt. Diese Gleichung werden wir weiter unten zu verwenden haben.

Kehren wir nochmals zu dem Absorptionsverhältnis zurück. Dieses wird aus der Gesamtkonzentration berechnet und wenn die Lichtabsorption durch einen Körper bedingt wird, der keine Dissoziation erleidet, so wird auch die Beziehung $A =$ konst. gelten. Tritt jedoch Dissoziation ein, so kann A nicht mehr konstant sein, was wir jetzt sehen werden.

Wir wollen annehmen, die Farbe stammt vom Ion her und daß der Elektrolyt wieder ein binärer ist. Dann bezieht sich der Extinktionskoeffizient auf das Ion. Wir nehmen an, die Konzentrationen seien in g-Äquivalenten angegeben, dann ist $c = \alpha C$, wenn C die Gesamtkonzentration und c die Ionenkonzentration darstellt. Für das Ion gilt dann die Beziehung $A = c/\varepsilon$. Nehmen wir zwei Konzentrationen C_1 und C_2 und die zugehörigen Extinktions-

koeffizienten ε_1 und ε_2 an. Die gewöhnlich berechneten Absorptionsverhältnisse sind dann:

$$A_1 = \frac{C_1}{\varepsilon_1} \quad \text{und} \quad A_2 = \frac{C_2}{\varepsilon_2}.$$

Ferner ist $c_1 = \alpha_1 C_1$ und $c_2 = \alpha_2 C_2$. Wir nehmen an $C_1 > C_2$, dann ist $\alpha_2 > \alpha_1$ und $c_2 > c_1$. Es sei A das Absorptionsverhältnis für das Ion, welches konstant ist, d. h.:

$$A = \frac{c_1}{\varepsilon_1} = \frac{c_2}{\varepsilon_2}.$$

Es folgt also:

$$A_1 = \frac{C_1}{\varepsilon_1} = \frac{c_1}{\alpha_1 \varepsilon_1}, \text{ d. h. } \frac{A_1}{A} = \frac{1}{\alpha_1}$$

und

$$A_2 = \frac{C_2}{\varepsilon_2} = \frac{c_2}{\alpha_2 \varepsilon_2}, \text{ d. h. } \frac{A_2}{A} = \frac{1}{\alpha_2}$$

und da $\alpha_2 > \alpha_1$, so folgt $A_1 > A_2$, d. h. bei steigender Verdünnung wird das Absorptionsverhältnis *abnehmen,* wenn die Farbe vom Ion herrührt. Ein Beispiel hierfür ist das Fuchsin.

Stammt dagegen die Farbe vom undissoziierten Körper her, so *nimmt* offenbar das Absorptionsverhältnis bei steigender Verdünnung *zu.* Ein Beispiel hierfür liefert das Eisenrhodanid.

Folgende Zahlen wurden von Vierordt für diese beiden Salze erhalten:

Eisenrhodanid.

Gehalt in Milligramm pro 1 ccm	ε	A
0,74375	1,1549	0,6439
0,371875	0,5867	0,6338
0,185937	0,2790	0,6664
0,092968	0,1290	0,7206

A nimmt deutlich zu bei zunehmender Verdünnung, wie es die Theorie erfordert. Das Nähere siehe man in meiner zitierten Schrift S. 33 und 57—59. Noch interessanter ist das Fuchsin, welches bekanntlich das salzsaure Salz des Rosanilins darstellt. Die Rosanilinbase selbst ist farblos und in Wasser fast unlöslich, die Lösungen des Fuchsins dagegen sind stark rot gefärbt.

Vierordts Zahlen hierfür sind auf folgender Seite angegeben.

Die A-Werte habe ich selbst berechnet und abgesehen von dem 4. Versuch, wo vermutlich irgendwo ein Druckfehler vorliegt,

Fuchsin.

Nr.	Gehalt in Milligramm pro 1 ccm	ε	A
1	0,01449	1,8281	0,007926
2	0,007246	0,9281	0,007807
3	0,003623	0,4710	0,007692
4	0,001812	0,2441	0,007423(?)
5	0,0009058	0,1188	0,007624
6	0,0004529	0,0591	0,007663

zeigen sie eine deutliche Abnahme bei steigender Verdünnung, was mit der Theorie übereinstimmt.

Die stärkste Lösung, Nr. 1, ist nur etwa $^1/_{23000}$-normal; wir können daher annehmen, daß die Dissoziation fast vollständig ist, da es sich um ein salzsaures Salz handelt und daß demgemäß die Farbe fast gänzlich vom Ion herrühren muß.

Durch Aufzeichnung der A-Werte gegen den C-Werten auf eine Kurve überzeugt man sich leicht, daß die Versuche 1, 2, 3 und 5 sehr gut auf die Kurve fallen, während 6 abweicht. Wir können also annehmen, daß diese Versuche sich zu der Berechnung eignen werden. Diese ist nun folgendermaßen ausgeführt.

Wir haben die Gleichung:

$$\frac{\varepsilon^2}{k(k\,C-\varepsilon)} = K$$

und nehmen wir zwei Werte, C_1 und C_2 und die zugehörigen ε-Werte, ε_1 und ε_2, so folgt:

$$\frac{\varepsilon_1^2}{k(k\,C_1-\varepsilon_1)} = K = \frac{\varepsilon_2^2}{k(k\,C_2-\varepsilon_2)}$$

oder

$$\frac{k\,C_1-\varepsilon_1}{k\,C_2-\varepsilon_2} = \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2,$$

woraus sich k berechnen läßt. Ich habe diese Berechnung ausgeführt und folgende Werte für k erhalten:

aus 1 und 2, $k = 130{,}1$,
„ 2 „ 3, $k = 131{,}8$,
„ 3 „ 5, $k = 131{,}6$.

Die Konstanz der k-Werte muß als eine vorzügliche angesehen werden, wodurch dann die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption eine sehr gute Bestätigung findet.

Die absoluten Beträge der k-Werte hängen natürlich von den angenommenen Einheiten ab; ich habe einfach die Zahlen so be-

nutzt, wie sie in der Tabelle angegeben sind. Das hat aber mit den relativen k-Werten nichts zu tun.

Bemerkenswert ist noch, daß bei solcher enormen Verdünnung Leitfähigkeitsmessungen wohl kaum einen anderen Wert als $\alpha = 1$ geben würden. Durch die Lichtabsorption jedoch können wir die allmähliche Dissoziation und die minimalen Unterschiede noch nachweisen, was ohne weiteres an Potentialmessungen erinnert, die ja auch bekanntlich am genauesten ausfallen bei sehr geringen Konzentrationen.

Es geht auch ferner aus der Berechnung hervor, daß die stark gefärbten Farbstoffe sich wohl sehr eignen werden für eine weitere Prüfung der Theorie. Zum Schluß möge noch betont werden, daß ein etwaiger Einwand gegen die Berechnung wegen der nur kleinen Änderung des A-Wertes, wodurch eine Konstanz für k bedingt werden könnte, nicht stichhaltig ist. Denn nehmen wir an, es wäre A konstant, d. h. C proportional ε und setzen wir $C_1 = m\,\varepsilon$, resp. $C_2 = m\,\varepsilon_2$, dann erhalten wir aus der Gleichung:

$$\frac{k\,C_1 - \varepsilon_1}{k\,C_2 - \varepsilon_2} = \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2$$

$$\frac{(k\,m - 1)\varepsilon_1}{(k\,m - 1)\varepsilon_2} = \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2, \text{ d. h. } \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2,$$

eine Beziehung, die ganz falsch sein muß, da schon z. B. $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ mindestens 1,9 beträgt und daher $\left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2$ mindestens 3,6.

Ich glaube nun, daß ich durch diese einfache Berechnung der Richtigkeit der Dissoziationstheorie, auch wenn diese auf die Lichtabsorption angewendet wird, eine neue Stütze gebracht habe.

Die Vierordtschen Zahlen habe ich seinem 1876 erschienenen Buche „Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie“ entnommen.

London, Dezember 1906.

(Eingegangen am 26. Dezember 1906.)

Über eine mit grüner Chemilumineszenz verbundene Reaktion.

Von E. Wedekind.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Vorgetragen in der gemeinschaftlichen Sitzung der Abteilungen Physik und Chemie auf der 78. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart 1906.

Die Reaktionsfähigkeit der von V. Grignard entdekten Organomagnesiumverbindungen machte es wahrscheinlich, daß mit ihrer Hilfe die Darstellung[1]) von Salzen des Triphenylmethyls möglich ist; von besonderem Interesse ist das Triphenylnitromethan, $NO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$, welches als das salpetrigsaure Salz des Triphenylmethyls erscheint und nach folgender Reaktionsgleichung zugänglich sein sollte:

$$3\,C_6H_5MgJ + Cl_3C \cdot NO_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NO_2 + 3\,MgJCl.$$

Als zu dem Zweck eine aus 4,8 g Magnesiumspänen, 40,8 g Jodbenzol und 80 ccm absolutem Äther bereitete Phenylmagnesiumjodidlösung unter guter Kühlung vorsichtig in eine ätherische Lösung von 10,9 g Chlorpikrin hineingebracht wurde, entstand eine außerordentlich heftige Reaktion, die von einer selbst bei künstlicher Beleuchtung sichtbaren *gelblich-grünen Lumineszenz* begleitet war.

Besonders schön gestaltet sich der Versuch, wenn man im Dunkeln arbeitet und das Reaktionsgefäß in einen Topf mit Eis-Kochsalzmischung stellt: jeder einfallende Tropfen[2]) der Phenylmagnesiumjodidlösung erzeugt dann unter Zischen eine *smaragdgrüne* leuchtende Wolke.

Die Lumineszenzerscheinung kann sehr gut einem Auditorium vorgeführt werden; in diesem Falle entfernt man kurz vor dem Zusammengeben der Reaktionsflüssigkeiten das Kühlgefäß; der Rückflußkühler muß sehr gut wirken, damit eine Belästigung durch die unerträglichen Chlorpikrindämpfe vermieden wird. Der Versuch ist instruktiv, weil das Phänomen unter Äther stattfindet, woraus

---

1) Jüngst hat Reychler (Bull. soc. chim. [3] **35.** 1906. 737 ff.) nachgewiesen, daß man durch Umsetzung von Phenylmagnesiumhaloid mit Chloroform Triphenylmethan darstellen kann; diese Tatsache war noch nicht bekannt, als die weiter unten beschriebenen Versuche angestellt wurden.

2) Es empfiehlt sich, die Organomagnesiumlösung nach beendeter Auflösung des Metalles noch mit dem halben Volumen absoluten Äther zu verdünnen.

hervorgeht, daß die Lumineszenz keine Flamme, sondern ausschließlich eine Leuchterscheinung ist. Die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumhaloid auf Chlorpikrin auftretende Chemilumineszenz ist ein Seitenstück zu der bekannten Trautzschen Reaktion (*rote* Lumineszenz bei der Oxydation einer Mischung von Pyrogallol und Formaldehyd mit hochprozentigem Hydroperoxyd).

Endlich sei erwähnt, daß es nicht gelang, aus dem Reaktionsgemisch das gewünschte Triphenylnitromethan zu isolieren; abgesehen von Zersetzungsprodukten fand sich nur *Diphenyl* vor, das in farblosen Blättchen vom Schmp. 71^0 erhalten wurde und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

Berechnet für $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ . . .	C 93,5	H 6,5,
Gefunden	C 93,4, 93,32	H 6,71, 6,71.

(Eingegangen am 5. Januar 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

J. M. Eder. Ausführliches Handbuch der Photographie, III. Aufl., Bd. I, Teil 1: Geschichte der Photographie, 484 S. mit 148 Abbildungen und 12 Tafeln. Teil 2: Photochemie (die chemischen Wirkungen des Lichtes), 533 S. mit 61 Abbildungen. Halle a. S. (W. Knapp) 1905/06.

Nachdem vor wenigen Jahren der dritte Band von Eders vortrefflichem Handbuch (enthaltend „Die Photographie mit Bromsilbergelatine und Chlorsilbergelatine“) in neuer Auflage erschienen war, liegt nunmehr auch ein großer Teil des ersten Bandes in völlig umgearbeiteter Gestalt vor.

Der Verf. hat sich das große Verdienst erworben, in dem ersten Teil eine mit den ältesten Zeiten beginnende und bis zur Neuzeit durchgeführte Geschichte der Photochemie, und speziell der Photographie, geschaffen zu haben. Die ersten Bearbeitungen einer derartigen historischen Behandlung erschienen 1881 in der Photographischen Korrespondenz, und — sehr vervollständigt — 1891 als erstes Heft des „Handbuches“. Diese 147 Seiten starke Monographie hat sich nun durch mühselige Literatursichtung, durch das Studium von Inkunabeln und seltenen alten Lichtbildern, durch die Sammlung von Reproduktionen wichtiger Dokumente und von interessanten Bildern und Porträts usw.

zu dem vorliegenden, umfangreichen und vorzüglich ausgestatteten Band entwickelt. In 7 Kapiteln werden wir von Aristoteles über die Alchimisten zu den Versuchen Leonardo da Vincis und Portas über die Camera obscura und weiter zu der Entdeckung der Lichtempfidlichkeit der Silbersalze durch Johann Heinrich Schulze (1727) geführt. Dann folgt in 9 Kapiteln eine Schilderung der photochemischen Forschung von Beccarius bis Gay-Lussac und Thenard, der Entdeckung der Photochromie durch J. Th. Seebeck, der Heliographie durch Niepce und der Erfindung photographischer Aufnahmen auf Jodsilberschichten durch Daguerre. Die 22 folgenden Kapitel behandeln die Entwicklung der modernen Photographie in all ihren Disziplinen und Anwendungsgebieten, mit genauen historischen Angaben und Literaturnachweisen.

Von den zahlreichen mitgeteilten Dokumenten usw. werden vor allen Dingen die Reden Aragos vor der französischen Deputiertenkammer (3. 7. 1839) und Gay-Lussacs vor der Pairskammer (30. 7. 1839) über Daguerres Erfindung das lebhafteste Interesse erwecken. Es ist unter unseren gegenwärtigen Zeitverhältnissen besonders bemerkenswert, daß die französische Regierung es als ihre Ehrenpflicht ansah, Daguerre und Isidor Niepce (dem Sohn und Erben von Nicéphore Niepce), eine jährliche und lebenslängliche „Pension" von 6000 bzw. 4000 Francs zu bewilligen, die zur Hälfte auf ihre Witwen überging. Ähnlich hat die französische Kammer auch die Familien von Cuvier, Jussieu und Champollion belohnt. Bei der Motivierung des diesbezüglichen Antrags vor der Deputiertenkammer hat Arago mit genialem Weitblick die hohe Bedeutung und die fernere Entwicklung der Photographie vorhergesagt: „Wir wollen nicht anstehen, es zu sagen: die von Herrn Daguerre entdeckten Reaktionsmittel werden die Fortschritte einer der Wissenschaften beschleunigen, die dem menschlichen Geiste zur größten Ehre gereichen. Mit ihrer Hilfe kann der Physiker von nun an den Weg durch Bestimmung absoluter Intensitäten betreten; er kann die verschiedenen Lichter durch ihre Wirkungen beurteilen. Wenn er es für gut findet, so kann ihm dieselbe Tafel die Einwirkung der blendenden Sonnenstrahlen, der dreihunderttausendmal schwächeren Strahlen des Mondes und der Strahlen der Gestirne zeigen. Er kann diese Einwirkungen vergleichen, indem er die stärkeren Lichtstrahlen mit Hilfe der ausgezeichneten Mittel, die erst neu entdeckt worden sind (bekanntlich durch Arago selbst, der zuerst Nicolsche Prismen hierzu verwendete; Ref.), schwächt, oder indem er z. B. die glänzendsten Strahlen nur eine Sekunde wirken läßt und je nach Bedarf die Wirkung der übrigen Strahlen bis zu einer halben Stunde verlängert. Wenn die Beobachter ein neues Instrument zum Studium der Natur anwenden, so ist das, was sie davon gehofft haben, immer eine Kleinigkeit gegenüber der Folge von Entdeckungen, zu denen das Instrument den Ursprung gab." Wie glänzend ist diese Prophezeiung des großen Physikers in Erfüllung gegangen! Wie traurig nimmt sich aber neben den bewundernswerten Leistungen photographischer Methoden auf allen Gebieten menschlicher Forschung und Wissen-

schaft die kümmerliche Berücksichtigung derselben in den Lehrplänen unserer Universitäten und Hochschulen aus! — Den ungeheuren Wert der Photographie für die Astronomie, die Meteorologie usw., aber auch für Kunst, Archäologie etc. sagt Arago mit begeisterten Worten voraus. Ebenso ist Gay-Lussac sich der hohen Bedeutung von Daguerres Erfindung vollkommen bewußt; er betont besonders die leichte Ausführbarkeit des photographischen Verfahrens. Es ist ihm durchaus klar, daß den Bildern gewisse Mängel anhaften, daß „die Harmonie von Schatten und Licht bei farbigen Gegenständen verändert wird“ und daß sich noch viel weniger die natürlichen Farben wiedergeben lassen. „Das Bild mit den natürlichen und abwechselnden Farben wird lange Zeit, vielleicht auf immer, eine unbeantwortete Anforderung an den menschlichen Scharfsinn bleiben. Wir wollen uns aber nicht vermessen, hierdurch unüberschreitbare Grenzen zu setzen; die Erfindung des Herrn Daguerre zeigt eine neue Reihe von Möglichkeiten.“ —

Ebenso wie der erste, ist auch der zweite Teil des vorliegenden Bandes vollständig neu bearbeitet worden. Während die früheren Auflagen hauptsächlich Beschreibungen der photochemischen Reaktionen und der messenden Methoden enthielten, hat der Verf. auf Grund der in den letzten anderthalb Dezennien erschienenen Arbeiten eine von physikochemischen Gesichtspunkten ausgehende Systematik geschaffen. Außer den Grundlehren der Photophysik gibt der Verf. kurze, sachliche Auseinandersetzungen über das Massenwirkungsgesetz und die daran anschließende Dynamik chemischer Reaktionen, über die elektrolytische Dissoziation usw., und diskutiert auf dieser Grundlage umkehrbare und nicht umkehrbare Prozesse, die energetischen Verhältnisse, die Messung der Lichtempfindlichkeit u. a. Die für das photographische Arbeiten besonders wichtigen Beziehungen, wie das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz, die Existenz der Schwellenwerte, die Sensibilisierung usw. finden eingehende und klare Erörterung. Naturgemäß wird der Chemie und Photochemie der Silberverbindungen ein großer Teil des Bandes gewidmet; hier würde der Ref. vorschlagen, die Bezeichnung „allotrope Modifikationen“ für die verschiedenen Formen kolloidalen Silbers zu streichen. — Radioaktivität und Elektronik werden besprochen, besonders die chemischen Wirkungen der Kathoden-, Kanal-, Röntgen- und Becquerelstrahlen, die lichtelektrischen Erscheinungen usw. Auf Einzelheiten näher einzugehen, ist bei der reichen Fülle des Materials unmöglich. Alle wichtigen einschlägigen Arbeiten sind sorgfältig berücksichtigt; und wer einen Einblick in die unglaublich zersplitterte photochemische bzw. photographische Literatur getan hat, der weiß, daß es bei einer Sichtung derselben auch heißt „Gold aus dem Ozean gewinnen“.

Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Eine Internationale Ausstellung der neuesten Erfindungen soll unter dem Protektorat des Erzherzogs Josef Ferdinand vom 15. Juni bis 15. September 1907 zu Olmütz stattfinden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 2.

Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren.

Von Peter Geuter.

(Fortsetzung und Schluß,)

IV. Bandenspektren.

§ 12. **Flammenspektren.** Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß es keinen Unterschied macht, ob man Phosphor in den Wasserstoffentwicklungsapparat hineinbringt, oder den Wasserstoff vor dem Anzünden über erwärmten Phosphor streichen läßt (vergl. § 2), entschloß ich mich zur Anwendung der zweiten Methode, weil sich dann mit käuflichem Wasserstoff arbeiten läßt. Von Salet rühren zwei Methoden her, um das grüne Licht der Flamme durch Abkühlung heller zu machen: entweder läßt man den Wasserstoff gegen eine kühlgehaltene Platte brennen, oder man umgibt ihn mit einem kühlen Luftstrom. Im ersteren Falle erhält man eine zwar große, aber noch sehr lichtschwache grüne Flamme, im zweiten Fall ist ein zwar bedeutend hellerer, aber kleiner grüner Lichtkegel an der Austrittsstelle des Wasserstoffs vorhanden. Ringsum ist eine starke gelbe Flamme mit kontinuierlichem Licht, das von glühendem verbranntem Phosphor herrührt. Dieses kontinuierliche Licht verdeckt auf der Photographie die Banden fast völlig. Daher suchte ich die Vorteile beider Methoden zu vereinigen und fand folgende Anordnung am praktischsten und einfachsten: Aus dem Gasometer strömte der Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 1,5—2 l auf 1 Minute. Im Schlauch war ein Glasröhrchen mit gelbem Phosphor eingeschaltet, der von Zeit zu Zeit mäßig erwärmt wurde. Von da strömte der Wasserstoff nach der Spitze aus Glas, die eine Öffnung von etwa 2,5 mm hatte. Um das Glasröhrchen war ein weiteres, mit etwa 8 mm weiter Mündung, durch einen Kork befestigt, der zugleich als hinterer Verschluß diente. Durch einen seitlichen Ansatz wurde Luft durch ein Wasserstrahlgebläse in das umgebende Rohr getrieben. Die Flamme brannte unter einem Winkel von etwa 30° gegen ein Glasgefäß von rechteckigem Querschnitt. Dieses war mit Wasser gefüllt, das mittels

übergelegten Filtrierpapiers an der Außenseite herabrieselte. Ein höherstehendes Gefäß mit Heber hielt das untere stets voll Wasser. Die Flamme, die durch eine kleine Zündflamme am Erlöschen verhindert wurde, wurde durch je eine Linse auf den Spalt der zur Photographie eingerichteten Spektroskope projiziert, so daß gleichzeitig zwei Aufnahmen gemacht werden konnten. Als Vergleichsspektrum wählte ich das Funkenspektrum von Platin. Auf diese Weise erhielt ich am größeren Spektroskop die stärkeren Banden in etwa 80 Minuten, sämtliche grünen, aber nicht die blauen Banden in 6 Stunden;[39]) hingegen erschienen am kleineren Spektroskop die blauen Banden schon in 1 Stunde und waren in $3^1/_2$ Stunden genügend exponiert. Das störende kontinuierliche Licht fehlte bei dieser Anordnung völlig. Die Aufnahmen zeigen die große Überlegenheit des photographischen Verfahrens gegen okulare Beobachtung. Denn obgleich das größere Spektroskop keine stärkere Dispersion als das von Lecoq de Boisbaudran besaß, konnte man auf dem Photogramm deutlich eine Anzahl von Kanten erkennen, wo Lecoq nur ein Maximum sah. Und im Blauen, wo scheinbar nur ein kontinuierliches Spektrum vorhanden war, löste sich bei ruhiger Betrachtung der Aufnahmen dieser Teil in lauter unscharfe Banden auf.

Das Spektrum besteht demnach anscheinend aus zwei verschiedenartigen Teilen, den schärferen roten bis grünen Banden und den verwaschenen blauen Banden. In der folgenden Tafel

Bandenspektrum von Phosphor in Wasserstoffflamme.

λ	Bemerkungen	Salet	Lecoq	λ	Bemerkungen	Salet	Lecoq
Schwache unscharfe Banden bei:				Schwache unscharfe Banden bei:			
3538		—	—	4160	Bei 420 μμ ein schwaches Minimum	—	—
3556	Etwa hier ein Minimum der Lichtstärke	—	—	4231		—	—
3571		—	—	4256		—	—
3583		—	—	4314		—	—
3615		—	—	4364		—	—
3648		—	—	4417		—	—
3688		—	—	4474		—	—
3705		—	—	4550	Bis hierher reicht d. scheinbar kontinuierliche Spektrum	—	—
3741	Bei 380 μμ ein Minimum der Lichtstärke	—	—	4584		—	—
3775		—	—	4610		—	—
3876		—	—	4654		—	—
3903		—	—	4681		—	—
3943		—	—	4704		470	—
3975		—	—	4765		478	—
4028		—	—	4799		—	—
4065		—	—	4872		—	—
4081		—	—	4893		491	4890
4104		—	—	4973		—	4960

λ	Bemerkungen	Salet	Lecoq	λ	Bemerkungen	Salet	Lecoq
5000	*h*; schwach; 2 Paar Kanten	—	—	5336	*d*; sehr schw.; nicht genau meßbar	—	—
5013		—	—	5356		—	—
5031		503	5024	5374		—	—
5042		—	—	5389		—	—
5077	*g*; nach *a*, *b*, *e* die stärkste Gruppe	—	5064; β	5412	*c*; zieml. schwach; vielleicht auch Doppelkanten	—	—
5094		—	—	5441		547; zu α	5436
5108		511; γ	5106; β	5515	*b*; schwäch. als *a*; 2 Paar Kanten	552; β	—
5120		—	—	5531		—	5538
5177	*f*; schwach	—	5150; β	5541		—	—
5204		—	—	5552		—	5558; γ
5225	*e*; starke Bandengruppe; schwäch. als *a*; okul. d. stärkst. 2 Paar Kanten	—	5234; α	5570	*a*; stärkste Bandengruppe; 2 Paar Kanten	—	—
5245		—	—	5585		559; β	—
5260		525; α	5263; α	5609		—	5605; γ
5276		—	5310; α	5632		—	5653; γ
						576; β	

bedeuten unterhalb 4800 Å meine Wellenlängenangaben die Lage der Maxima; nach größeren Wellen zu jedoch die Lage der Kanten von ausnahmslos nach Rot abschattierten Banden. Die Zahlen haben einen mittleren Fehler von 1—2 Å.

Die Zahlen von Salet und Lecoq de Boisbaudran, die zum Vergleich beigefügt sind, geben die Maxima, bezw. Anfang und Ende der Gruppen, die sie als eine Bande aufgefaßt haben; die Angaben sind also mit den meinen nicht direkt vergleichbar.

Die Zahlen sind natürlich nicht genau genug, um einwandfrei zahlenmäßige Beziehungen zwischen den einzelnen Bandenköpfen aufzustellen. Doch deutet das gleichmäßige Aussehen der einzelnen Gruppen auf einen einfachen Aufbau der Gesetzmäßigkeiten und nach dem Intensitätsabfall der photographierten Bandengruppen oberhalb 5000 Å scheinen die von mir mit *a* und *e* bezeichneten Gruppen zusammenzugehören und dann mit abfallender Lichtstärke die von diesen nach dem brechbaren Ende zu gelegenen Gruppen. Dabei stört jedoch, daß bei den Gruppen *c* und *f* nur je 2 Köpfe gemessen sind. Bei *c* sind nach Rot zu noch 2 Kanten andeutungs-

λ	λ	Abstand	λ	λ	Abstand
a	*e*	*a*—*e*	*c*	*g*	*c*—*g*
5632	5276	356	5441	5108	333
5609	5260	349	5412	5077	335
5585	5245	340			
5570	5225	345	*d*	*h*	*d*—*h*
b	*f*	*b*—*f*	5389	5042	347
			5374	5031	343
5547	5204	343	5356	5013	343
5523	5177	346	5336	5000	336

weise zu sehen, während *f* so schwach ist, daß, eine den übrigen Gruppen gleichmäßige Struktur vorausgesetzt, die gemessenen Stellen wahrscheinlich die Mitte von zwei benachbarten Kanten sind. Dies vorausgesetzt, lassen sich die Banden wie vorstehend (S. 35, unten) zusammenstellen.

a und *e*; *b* und *f* usf. würden also je zwei Glieder einer Längsreihe darstellen; als Querserien könnte man vielleicht *a* und *c*, *b* und *d*, *e* und *g*, *f* und *h* auffassen. Die Differenzen wären also:

a—c	*b—d*	*e—g*	*f—h*
—	163	156	168
168	167	152	
—	175	151	170
158	179	148	

§ 13. Salet erwähnt als Merkwürdigkeit die kalte Flamme, die man erhält, wenn man den mit Phosphor in Berührung gekommenen Wasserstoff nicht anzündet. Sie liefert dasselbe Spektrum, nur sehr lichtschwach, wie bei angezündetem Wasserstoff. Das gleiche Spektrum beobachtete ich noch deutlicher in dem in den Wasserstoffschlauch eingefügten Zwischenstück mit Phosphor, wenn dieser etwas stark erwärmt wurde. Es bildeten sich dann gelblichgrüne Nebel über dem Phosphor, die die Banden α, β, γ nach der älteren Bezeichnungsweise zeigten. Es schien mir demnach, daß das Spektrum durch einen chemischen Vorgang entsteht, indem sich der P mit H verbindet. Dann wäre vielleicht das Spektrum der angezündeten Flamme zu deuten als Begleiter eines Dissoziationsvorganges von Phosphorwasserstoff. Auf diese Weise deutet auch B. Hofmann das letztere Spektrum (§ 2).

Bei selbstleuchtendem Phosphor konnte ich ebenfalls deutlich drei Banden dieses Spektrums erkennen; wogegen B. Hofmann dieses Spektrum als kontinuierlich beschreibt. Bekanntlich leuchtet Phosphor in reinem Sauerstoff nicht; es wird sich also beim Selbstleuchten des Phosphors auch um Bildung einer Wasserstoffverbindung handeln.

Das beschriebene Spektrum der Flamme entsteht nur bei Verwendung von reinem Wasserstoff; ist er mit Leuchtgas vermischt, so tritt es nicht hervor. Reiner brennender Phosphorwasserstoff liefert nach Formánek (§ 2) kein diskontinuierliches Spektrum. Brennender Phosphor liefert nur ein kontinuierliches Spektrum. Verbrennt Phosphor sehr langsam, z. B. in einer Röhre, in der schwach Luft durchströmt, so sieht die Flamme grünlich aus; jedoch

sind auch in diesem Falle keine Banden zu sehen. Ebensowenig erhielt ich am kleinen Gitter durch Kaliumphosphat in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme ein diskontinuierliches Spektrum des Phosphors.

§ 14. **Bogenspektrum.** Im Bogenspektrum tritt bei den Aufnahmen am kleinen Gitter außer den § 8 erwähnten Linien im Ultraviolett noch eine Gruppe von Streifen auf, ähnlich unscharfen breiten Linien. Da die Lichtstärke fürs große Gitter genügte, so machte ich an diesem Aufnahmen in der zweiten Ordnung mit 2—3 Stunden Belichtungszeit. Es ergab sich ein fast völlig aufgelöstes Bandenspektrum. Dieses macht einen sehr unregelmäßigen Eindruck. Starke Banden sind nur wenige vorhanden; sie laufen z. T. nach Rot, z. T. nach der kurzwelligen Seite. Daneben tritt eine Anzahl Banden von mittlerer und ganz geringer Lichtstärke auf. Der Linienverlauf ist ebenfalls sehr ungleichmäßig, wohl zum größten Teil infolge der Abschattierung der Banden nach verschiedenen Richtungen. An mehreren Stellen bilden die Linien Verdichtungen von der Intensität der stärkeren Kanten. Die folgenden Messungen haben durchweg einen mittleren Fehler von einigen Tausendstel Å, jedoch ist es bei den schwachen Banden häufig fraglich, ob nicht durch Bandenlinien das Urteil, welche Stelle als Kante anzusehen ist, beeinflußt wurde. Bei den Bemerkungen bedeutet:

B-R = Bande, nach Rot abschattiert.

B-V = Bande, nach Violett (d. h. der Seite der kürzeren Wellen) abschattiert.

EH bedeutet, daß auch Exner und Haschek diese Bande angegeben haben.

?, daß es zweifelhaft ist, ob eine Kante oder eine Linienverdichtung vorliegt.

Banden im Phosphorbogen.

i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Bemerkungen	i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Bemerkungen
2	3101,	32248,	B-R? Schwanz?	0	3198,236	31267,24	B-R?
0	35,116	31896,75	B-R?	0	98,795	261,77	B-R
0	49,758	748,47	B-R	0	3204,224	208,80	B-R
0	59,766	647,91	B-R?	0	05,307	198,26	B-R?
0	63,762	607,94	B-R?	2	38,5	30857,1	B-R?
0	64,921	596,36	B-R	6	46,263	804,65	B-V; EH
0	73,511	510,84	B-R	1	49,285	776,00	B-R?
1	81,147	435,20	B-R	0	51,439	755,61	B-R?
1	88,114	366,51	B-R	5	53,426	736,83	B-R; EH

i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Bemerkungen	i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Bemerkungen
6	3255,347	30718,69	B-V; EH	3	3346,303	29883,72	B-R; EH
1	64,490	632,66	B-R?	1	60,659	756,07	B-R
1	65,592	622,32	B-R?	1	62,144	742,92	B-R
3	66,727	611,68	B-V? Linienver-	2	66,022	708,66	B-R
			dichtung[1])	3	79,854	587,08	B-V
5	68,906	591,27	B-R; EH	1	85,546	537,33	B-R
6	70,528	576,10	B-V; EH	2	86,440	529,54	B-V
1	72,130	561,13	B-V?	2	87,83	517,42	B-R?
0	75,664	528,16	B-V?	3	87,987	516,05	B-V
1	77,792	508,34	B-R?	0	89,309	504,54	B-R?
4	80,745	480,88	B-V? Linienver-	0	94,559	458,91	B-R
			dichtung[1])	2	96,341	443,45	B-V
2	81,180	476,84	B-R? EH	3	97,889	430,04	B-V
1	82,621	463,46	B-R?	0	99,454	416,49	B-R?
3	85,884	433,21	B-R; EH	3	3405,777	361,88	B-V
2	91	385	Linienverdichtung	3	09,856	326,75	wohl Linie des
5	96,423	335,91	B-R; EH				Linienspektr. EH
2	3300,657	296,99	B-R	3	14,207	289,38	B-V
?	03,09	274,7	B-R; Wert nach	3	24,721	199,46	B-V? Linie des
5	11,922	193,95	B-R; EH [EH				Liniensp.? EH
2	19,788	122,41	B-R	1	31,556	141,30	B-R
3	21,070	110,78	B-R; EH	1	42,387	049,61	B-R
4	28,355	044,87	B-R; EH	1	50,852	28978,35	B-R
2	39,579	29943,89	B-R	1	60,140	900,56	B-R
2	40,407	933,81	B-R	1	67,711	837,47	B-R

Bei dem verwickelten Aussehen der Banden, insbesondere ihrem Verlauf nach verschiedenen Richtungen, schien es von vornherein zweifelhaft, ob sich so einfache Gesetze, wie das (3.) Deslandressche[40]), auf sie anwenden lassen. Ich versuchte nun doch einige nach Rot abschattierte Banden, deren Intensitätsverlauf auf Zusammengehörigkeit schließen ließ, diesem Gesetz entsprechend anzuordnen. Als zusammengehörig wurden — nach ihrem Aussehen — die in folgendem mit * versehenen Banden vermutet, während die anderen durch Rechnung hinzugefunden wurden.

Reihe a.

λ	1. Diff.	2. Diff.
3270,528		
	12,09	
82,621		1,71
	13,80	
96,423*		1,70
	15,50	
3311,922*		0,93
	16,43	
28,355*		1,52
	17,95	
46,303*		1,77
	19,72	
66,022*		2,09
	21,81	
87,83		

1) Von Exner und Haschek irrtümlich als breite Linie des Linienspektrums aufgefaßt.

Reihe b.

λ	1. Diff.	2. Diff.
3270,528		
	15,36	
3285,884		1,85
	17,21	
3303,09		0,77
	17,98	
21,070*		1,66
	19,64	
40,707*		1,80
	21,44	
62,144*		1,96
	23,40	
85,546		

Reihe c.

λ	1. Diff.	2. Diff.
3249,285		
	16,31	
65,592		0,72
	17,03	
82,621		1,01
	18,04	
3300,657*		1,09
	19,13	
19,788*		0,66
	19,79	
39,579*		1,29
	21,08	
60,659*		

Bekanntlich soll der Unterschied der Abstände (die 2. Differenz) nach dem **Deslandresschen** Gesetz konstant sein; hier übersteigen die Abweichungen jedoch die Messungsfehler ganz bedeutend. Andere Kanten ließen sich noch weniger in Serien ordnen.

Von den nach der Seite der kürzeren Wellen abfallenden Banden bilden die 3 bei 3246, 3255, 3270 Å befindlichen offenbar eine Gruppe für sich. Eine zweite Gruppe, in der Serien nicht festzustellen waren, befindet sich zwischen 3379 und 3424 Å. Ich versuchte, Beziehungen zwischen beiden Gruppen aufzustellen; es ergab sich nur folgendes:

	λ	Diff.	λ
	3387,987	141,7	3246,263
Δ	9,9		9,1
	3397,889	142,5	3255,347
Δ	16,3		15,2
	3414,207	143,7	3270,528

Andererseits lag es nahe, zu versuchen, ob sich nicht eine Beziehung zwischen den nach Rot und den nach Violett abschattierten Bandengruppen ergebe, die sich bei roher Betrachtung ungefähr spiegelbildlich zu der Stelle 335 $\mu\mu$ zeigen. Ich erhielt in ähnlicher Weise:

	λ	Diff.	λ
	3414,207	67,9	3346,303
Δ	8,4		17,9
	3405,777	77,4	3328,355
Δ	9,4		16,4
	3396,341	84,4	3311,922
Δ	9,9		15,5
	3386,440	90,0	3296,423

Beide Tabellen, insbesondere die letztere, befriedigen nur wenig; jedoch war es mir nicht möglich, durch Bildung von Differenzen besser übereinstimmende Beziehungen zu erhalten.

Außer diesen, z. T. schon von Exner und Haschek erwähnten Banden fand sich auf den am kleinen Gitter gemachten Aufnahmen im äußersten Ultraviolett noch eine Gruppe von etwas schwächeren Banden. Auch diese sind nicht aufgelöst und scheinen sämtlich ihre Kanten nach Rot zu zu haben. Allem Anschein nach ist dieses Spektrum regelmäßiger gebaut, als das eben besprochene. Da in dieser Gegend die Luftabsorption schon von großem Einfluß ist, und die meisten Banden schwächer sind als die zwischen 3230 und 3470 Å befindlichen, so hatte, solange das große Gitter noch keine für Daueraufnahmen geeignete, festere Aufstellung besaß, eine Aufnahme am großen Gitter keine Aussicht auf Erfolg. Ich kann daher die Werte nur roh angeben.

λ	Bemerkungen		λ	Bemerkungen	
2373	Bande nach Viol. abf., unscharf (2373, 2376)	mittelstark (2373–2396)	2528	Bande, unsch.	stark (2528–2541)
2376			2538	Bde. n. V. abf.	
2380	dgl. (2380, 2382)		2541	Bde. n. V., unsch.	
2382			2567	Bde., unsch.	ziemlich schwach (2567–2635)
2386	dgl. (2386, 2388)		2583	Bde., unsch.	
2388			2594	Bde., unsch.	
2394	dgl. (2394, 2396)		2606	Bde., unsch.	
2396			2619	Bde., unsch. (2619, 2621)	
2451	Bde. n. V. abf., unsch. (2451, 2453)	stark (2451–2478)	2621		
2453			2632	Bde., unsch. (2632, 2635)	
2463	Bde. n. V., scharf (2463, 2464)		2635		
2464			2662	Bde., unsch.	sehr schwach (2662–2699)
2477	dgl. (2477, 2478)		2678	Bde., unsch.	
2478			2689	Bde., unsch.	
			2699	Bde., unsch.	

Bandenspektren von so kurzen Wellen sind bis jetzt kaum bekannt.

§ 15. **Serienverlauf einer Bande des Bogenspektrums.** Bei dem geschilderten Aussehen der Banden schien es von Interesse, zu untersuchen, welchen Verlauf die von den Banden auslaufenden Linien nahmen. Von sämtlichen Banden konnte eigentlich nur eine, die bei 3246 beginnende, in Betracht kommen, da sie vermutlich am wenigsten durch fremde Banden gestört wurde, wenn auch zu erwarten war, daß von den Banden 3255 und 3267 Å die stärkeren Linien in ihr zu sehen seien. Ich maß deshalb sämtliche Linien zwischen 3246 und 3208 Å aus. Der mittlere Fehler beträgt, ab-

gesehen von den ersten ganz engen und den letzten, schwachen und unscharfen Linien, im allgemeinen nicht über 0,003 Å. Linien, die einen Wellenlängenunterschied von 0,03—0,04 Å hatten, konnten meist noch getrennt gemessen werden.

Linien der Bande 3246 Å im Phosphorbogen.

i	λ	Serie	i	λ	Serie	i	λ	Serie
10	3246,26 3		3 d	3243,025		3	3239,434	B
	—		2	3242,916	B	4 d	265	A
	—		3	802		1	194	
1	3245,763	A	3	772	A	3	070	C
1	708		3	701		3	3238,987	
1	663		4	624	C	3 d	874	B
1	598	A	4	489	B	1 ▲	755	
1	546		1	454		4	673	A
1	484		1	392		1	586	
1	424	A	1	338	A	3	495	C
1	361		2	268		3 ▼	452	
1	298		1	183	C	4 d	279	B
1	224	A	3	061		4 d	079	A
1	152		3	033	B	1	3237,992	
1	085		1	3241,962		3	868	C
3	020	A	3	876	A	2	775	
1	3244,932		3	731	C	4 d	660	B
3	858		1	648		4 d	453	A
2	780	A	3 d	554	B	2	376	
3 ▲	[1]) 701		3 d	411	A	3 ▲	236	C
3 ▼	621		1	324		2 ▼	045	B_1
1	541	A	3 d	228	C	2	007	B_2
2	452		1	175		1	3236,889	
2	369		3 d	079	B	4	816	A_1
2	268	A	1	3240,991		3	776	A_2
1 ▲	183		4	903	A	4 d	594	$C_{1,2}$
3 d	086		2	803		1	459	
1 ▼	3243,997	B	2	720	C	2	392	B_1
3	915	A	1	626		2	357	B_2
3	814		3	551	B	1	298	
2	724		3 d	380	A	4 d	143	$A_{1,2}$
2	696	B	1	199	C	2	3235,943	C_1
1	621		1	101		2	906	C_2
2	565	A	4	013	B	2	806	
1	518		2	3239,920		3	725	B_1
3	425		3 d	833	A	2	685	B_2
3	314	B	2	740		4 d	475	$A_{1,2}$
2	208		3	642	C	3	266	C_1
2	180	A	1	581		3	230	C_2
2	112		3	478	B	3	149	

1) Das Zeichen ▲▼ bedeutet, daß dazwischen Linien einen kontinuierlichen Grund bilden.

i	λ	Serie	i	λ	Serie	i	λ	Serie
3	3235,038	B_1	4	3229,756	A_1	2	3224,395	C_1
3	3234,996	B_2	3	673	A_2, D	1	324	C_2
4	822	A_1	1	584		4	145	E
3	763	A_2	3	501	C_1	1	083	B
2	584	C_1	2	435	C_2	3	3223,935	A
3 d	512	C_2	3	306	E	1	850	
3	348	B_1	3	248	B_1	3	771	D
2	302	B_2	2	188	B_2	2 ⅄	703	C_1
2	172	E	2	007	A_1	1	620	C_2
3	112	A_1	3	3228,941	A_2, D	3 Y	479	
3	066	A_2	3	766	C_1	3	388	B, E
3	3233,874	C_1, D	2	690	C_2	2	250	A
4	829	C_2	3	590	E	0	162	
3	650	B_1	3	508	B_1	3	016	C, D
3	598	B_2	3	448	B_2	3	3222,809	
2	493	E	3	257	A_1	1	727	B
3	408	A_1	4	218	A_2, D	3	623	A, E
3	353	A_2	3	022	C_1	2	507	
4	164	C_1, D	2	3227,946	C_2	2	372	C
2	120	C_2	3	857	E	3	245	D
2	003		2	772	B_1	2 ⅄	171	B
2	3232,936	B_1	1	700	B_2	—	—	(A)
2	871	B_2	2	655		2 Y	3221,947	
2	804	E	3	514	A_1	3	864	C, E
3	691	A_1	1	476	A_2, D	2	748	
2	628	A_2	0	330		0	662	
0	539		2	279	C_1	2	533	B
4	459	C_1, D	1	204	C_2	3	458	A, D
2	384	C_2	2	122	E	2	322	
4	207	B_1	3	033	B_1	2	140	
4	138	B_2, E	1	3226,962	B_2	2	093	E
3	3231,968	A_1	4	776	A_1	1	033	
2 ⅄	900	A_2	3	740	A_2, D	2	3220,954	
2	787	D	3	544	C_1	3 d	714	D
3	718	C_1	2	473	C_2	3	314	E
1	662	C_2	3	388	E	3 d	3219,932	D
4 Y	466	B_1, E	2	299	B_1	3	542	E
4	420	B_2	1	228	B_2	3	169	D
3	228	A_1	4	044	A_1	4	3218,767	E
2	164	A_2	4	008	A_2, D	2	384	D
3	082	D	3	3225,819	C_1	2	192	
2	3230,989	C_1	2	745	C_2	—	3217,— [1])	E
2	925	C_2	3	654	E	—	—	D
0	891		3	584	B_1	—	—	E
4	738	B_1, E	3	500	B_2	3	3216,820	D
1	674	B_2	4	335	A	3	432	E
0	538		4	265	D	3	050	D
3	491	A_1	0	185		1	3215,785	
1	429	A_2	3	102	C_1	3	675	E
2	370	D	1	028	C_2	1	351	
3	246	C_1	3 d	3224,883	B_1, E	3	286	D
2	178	C_2	1	790	B_2	2	3214,901	E
4	010	B_1, E	3 d	630	A	3 d	490	D
2	3229,931	B_2	3 d	524	D	2	122	E

1) Hier werden die Linien von der $1^1/_2$ Å breiten K-Linie 3217 überdeckt.

i	λ	Serie	i	λ	Serie	i	λ	Serie
2	3213,742	D		3211,752		0	3208,974	E?
2	547			460	D	0	743	
1	359	E		125		1	484	D
1	3212,968	D		080	E	0	3207,970	
1	599	E	1	3210,693	D	0	750	D
	205	D	0	3209,958	D	1	486	
	062		1	589	E			
	3211,832	E	0	216	D			

Weiterhin sind die Linien zum Messen zu schwach.

Der Linienverlauf ist vom Beginn der Kante ab zunächst sehr regelmäßig. Die Linien liegen überall sehr dicht beisammen, erst von etwa 3222 Å ab beträgt die Zahl der durchschnittlich auf 1 Å gemessenen Linien weniger als zehn. Von etwa 3236 Å ab beginnen einzelne Linien durch größere Intensität hervorzutreten. Nach ihrem gleichmäßigen Abstand scheinen sie Serien zu bilden, die sich aber stets nur 3—5 Glieder weit verfolgen lassen. Von 3221 ab sind jedoch 2 Serien auf eine weitere Strecke fürs Auge erkennbar. Da sich die Serien bei der Dichte der Linien nicht auf den Aufnahmen selbst weiter verfolgen ließen und ein Probieren mit den Zahlen eine zu große Willkür darbot, so suchte ich nach einem graphischen Hilfsmittel. Als Abszissen trug ich die Wellenlängen der Linien mit Andeutung der Intensität auf, als Ordinaten die Einheiten. Dies ist jedenfalls das natürlichste Verfahren, da die bisherigen Theorien stets eine Beziehung zwischen den Wellenlängen und der Reihe der natürlichen Zahlen darstellen. Als Längeneinheit auf der Abszissenachse benutzte ich 2 cm auf 1 Å, da dann die Ungenauigkeit der Zeichnung ungefähr dem Spielraum entsprach, den man den Wellenlängen infolge Messungsfehler und Verschiebung der Linien durch Zusammenfallen mit anderen zugestehen mußte. Indem ich die mit dem Auge als zusammengehörig erkennbaren Linien verband und die Kurven weiter ausbaute, gelangte ich zu den 5 Serien A, B, C, D, E. Die Zugehörigkeit der einzelnen Linien zu den Serien ist in der Wellenlängentafel bemerkt. Die Abstände von je 2 zusammengehörigen Linien (1. Differenz), ausgedrückt in Hundertstel Ångström, enthält folgende Tabelle:

Abstände der Serienlinien bei Bande 3246 Å des Bogenspektrums.

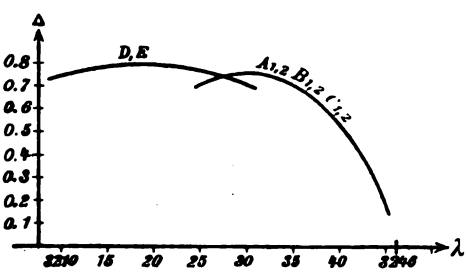
λ	1. Differenz bei Serie A_1, A_2	B_1, B_2	C_1, C_2	D	E
3245	16	—	—	—	—
	17	—	—	—	—
	20	—	—	—	—
	20	—	—	—	—
	24	—	—	—	—
3244	24	—	—	—	—
	27	—	—	—	—
	35	30	—	—	—
3243	35	38	—	—	—
	38	40	—	—	—
	41	43	—	—	—
	43	46	44	—	—
	46	48	45	—	—
3241	47	48	50	—	—
	51	53	51	—	—
	52	54	52	—	-
	55	56	56	—	—
3239	57	58 [1]	57	—	—
	59	60	58	—	—
	59	62	63	—	—
	63	62, 65	63	—	—
	66	65, 65	64	—	—
3236	65 [1]	67, 67	65, 69	—	—
	67	69, 69	68, 68	—	—
	65, 71	69, 69	68, 72	—	—
	71, 70	70, 70	71, 68	—	68
	71, 71	71, 72	71, 71	71	69
	72, 72	73, 73	71, 74	71	67
3232	72, 73	74, 72	74, 72	67	67
	74, 74	73, 75	73, 74	70	73
	74, 74	73, 74	74, 75	71	73
	74, 76	76, 74	74, 74	70	70
3229	75, 74	76, 74	74, 74	74	72
	75, 72	74, 75	74, 74	72	73
	74, 74	74, 74	74, 74	74	74
	74, 74	73, 73	73, 73	74	73
3226	73, 73	71, 71	73, 73	73	73
	71, 67	70, 71	72, 72	74	77
	70	80 [2], 71	71, 70	74	74
	69	69	69, 70	75	75
3223	68	66	69, 60	76	76
	63	66	64	77	76
	(56)	64	51	79	77
	(56)	58	—	74	78
3220	—	—	—	78	77
	—	—	—	76	78
	—	—	—	78	3 × 78

1) Mittelwert getrennt gemessener Doppellinien genommen.

2) Die Abweichung erklärt sich durch Koinzidenz von B_1 mit E und durch den Übergang zu einfach gemessenen Doppellinien.

λ	1. Differenz bei Serie				
	A_1, A_2	B_1, B_2	C_1, C_2	D	E
3217[1])	—	—	—	2×78	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	77	76
	—	—	—	76	77
	—	—	—	80	78
3214	—	—	—	75	76
	—	—	—	77	76
	—	—	—	76	77
	—	—	—	75	75
3211	—	—	—	77	2×
	—	—	—	73	$74^1/_2$
	—	—	—	74	62
3208	—	—	—	73	—
	—	—	—	73	—

Drei der Reihen, A, B, C, bestehen in ihrem mittleren Teil aus Doppellinien, die einen Maximalabstand von etwa 0,07—0,08 Å erreichen. Um den Verlauf der Linien zu veranschaulichen, trug ich nach Jungbluths Vorgang[41]) die Abstände zwischen zwei zugehörigen Serienlinien als Ordinaten auf, während als Abszissen die Wellenlängen, jedoch in kleinerem Maßstab, blieben. Ich erhielt dabei folgende Kurven:



Die 3 Reihen A, B, C waren innerhalb der Fehler der Kurve identisch, ebenso die beiden anderen Reihen D und E. Die lichtschwächeren Reihen D und E ließen sich nicht bis zu einer Kante verfolgen, da sie im Hauptgebiet der drei ersten Kurven von diesen fast völlig verdeckt wurden. Bei der ersten Gruppe nehmen die

1) Die entsprechenden Linien sind durch die Kaliumlinien 3217 verdeckt.

Abstände anfangs sehr stark zu, bald jedoch wird die Kurve weniger steil, erreicht bei etwa 3230 Å ihr Maximum und zeigt dann eine deutliche Abnahme der Abstände. Jedoch läßt sich die Kurve sehr bald nicht mehr weiterführen. Beim Maximum der Kurve zeigen auch die Doppellinien ihre größte Trennung. Die beiden anderen Reihen D und E zeigen ein ähnliches Verhalten; nur steigt die Kurve weniger steil an und erreicht erst bedeutend später ihr Maximum, das etwas höher als das der ersten Seriengruppen ist, etwa 0,79 Å gegen 0,75 Å. Eine Abnahme der Abstände läßt sich noch eben mit Sicherheit feststellen, aber dann werden auch hier die Linien so schwach, daß sich die Serien leider nicht weiter verfolgen lassen. Die Linien dieser Serien bestehen entweder aus einfachen Linien, oder, was wahrscheinlicher ist, aus Doppellinien, die weniger weit gespalten sind als bei den drei ersten Reihen. *Alle 5 Serien bilden demnach eine Bestätigung der Thieleschen Anschauunngen.* Höchst auffällig ist die durch den geschilderten Verlauf der Reihen bedingte *Durchdringung der beiden Arten von Abstandskurven.* Ganz anders ist der Verlauf der Kurven, den Jungbluth bei der dritten Cyanbandengruppe beobachtete. Es sind keine identischen Serien vorhanden; und die einander ähnlichen Kurven bilden ungefähr konzentrische halbe Ovale.

Meine Kurven bieten zu folgender Bemerkung Veranlassung. An der Kreuzungsstelle der Kurven ist bei beiden Reihengruppen der Abstand natürlich der gleiche; da nun die Reihen sich in diesem Gebiet z. T. decken, und zwar A mit D, und B mit E, so lag die Gefahr nahe, aus Reihe A in D, und aus B in E überzugehen. Dies hätte die Kurven bedeutend flacher gestaltet und ihnen außerdem 2 Maxima gegeben. Bei den Zahlen hätte dies den Anschein erweckt, als ob die Abstände zunächst abnehmen, um dann wieder zuzunehmen. Diese Möglichkeit legt die Vermutung nahe, daß sich derartige Unregelmäßigkeiten, wie sie bei Serien anderer Spektren[42]) bereits behauptet wurden, vielleicht durch ein ähnliches Verhalten deuten ließen.

Nach Abschluß meiner Untersuchung kam mir eine Arbeit von J. Halm[43]) zu Gesicht, die durch den angegebenen Serienverlauf eine merkwürdige Bestätigung zu erhalten scheint. Er nimmt auf Grund einer Formel

$$\frac{1}{\nu_{\infty} - \nu} = a(m + \mu)^2 + b,$$

wo m die ganzen Zahlen, ν die Wellenzahlen der Linien bedeutet

und ν_∞ für den Schwanz der Serie gilt, bei Linien- und Bandenspektren einen gleichartigen Bau an. Bei Anwendung der Formel auf die von Lester gemessenen tellurischen Sauerstoffbanden des Sonnenspektrums und auf die Jungbluthschen Messungen der 3. Cyanbande zerlegt er je eine Serie in zwei oder drei getrennte, die an der Stelle, wo sie zusammenstoßen, eine starke Intensitätsabnahme haben sollen, die eine nach dem Kopf zu, die andere in Richtung des Schwanzes, so daß nur scheinbar eine einheitliche Serie zustande käme. Er vermutet demnach bei den genannten Spektren genau den gleichen Verlauf der Serien, wie er unabhängig davon in einer Phosphorbande festgestellt wurde.

§ 16. **Spektren der Geißlerröhre.** In der Geißlerröhre war bisher ein Bandenspektrum des Phosphors noch nicht beobachtet worden. Schaltete ich bei Röhren mit Kapillare von etwa 1,5 mm die Kapazität aus, so trat bei den geringsten Spuren von Wasserstoff das zusammengesetzte H-Spektrum auf. Nach einigen Stromdurchgängen fluoreszierte die Röhre stark und widerstand bald dem Stromdurchgang. War in der Kapillare etwas fester Phosphor, so schlug der Funke dorthin, wodurch das Glas an der betreffenden Stelle einen Sprung bekam. Gelang es jedoch, das Springen der Röhre zu vermeiden, so erhielt man auf der Photographie das zusammengesetzte Wasserstoffspektrum und im Ultravioletten ein Bandenspektrum ähnlich dem des Wasserdampfes; es ist unten mit *B* bezeichnet. Einmal trat auch das mit *C* bezeichnete Spektrum zugleich auf. Erst bei weiterer Kapillare (3 mm) und bei höherem Druck gelang es mir, im Sichtbaren ein Bandenspektrum zu erhalten, auch wenn der Wasserstoff noch nicht vollständig beseitigt war. Wegen seiner geringen Lichtstärke photographierte ich es zunächst an den Spektroskopen; am gradsichtigen erhielt ich bei etwa 3 Amp. Primärstrom in $3^1/_2$ Stunde eine normal belichtete Aufnahme.[44]) Darauf versuchte ich das Spektrum am kleinen Gitter bei $4—5^1/_2$ Amp. zu erhalten. Aber trotzdem ich bis zu 23 Stunden exponierte, was bei dem fortwährenden und immer stärker notwendig werdenden Erhitzen nur durch die Anwendung des böhmischen Glases ermöglicht war, erhielt ich nur die stärksten Stellen des Spektrums unterexponiert. Die Aufnahmen genügen aber, um zu zeigen, daß das Spektrum aus anscheinend regellos gelagerten Linien besteht, die hin und wieder dichter liegen; diese Maxima fallen bei okularer Beobachtung auf. Nur an einigen Stellen scheinen Kanten vorhanden zu sein. Es hat natürlich keinen Sinn,

die Lage all dieser einzelnen Linien genau anzugeben, solange sie nicht vollständiger photographiert sind und Aussicht auf Festlegung ihrer Gesetzmäßigkeiten besteht. Die folgenden Zahlen haben daher nur den Zweck, anzugeben, welchen Eindruck das Spektrum bei okularer Beobachtung macht; die beigefügten Angaben nach den Gitteraufnahmen sollen zeigen, auf welchen wirklichen Verhältnissen dieses Aussehen beruht. Aus diesem Grund wurden die Films nur roh mit einem Glasmaßstab gemessen, der ganze Å abzulesen gestattet.

Dabei bedeutet:

L = Linie
B = Bande
BR = Bande nach Rot abfallend
BV = Bande nach der kurzwelligen Seite abfallend.

Spektrum *A* der Geißlerröhre.

Spektroskop			Gitter			Spektroskop			Gitter		
λ	i	Aussehen	λ	i	Aussehen	λ	i	Aussehen	λ	i	Aussehen
			3577	4	L	4112	1	L			
3674	1	L	3672	0	L	4159	3	BR?	4158	2	L
3706	1	L	3708	0	} BV?				4162	1	L
3716	1	L	—11	—2		4164	3	BR?	4164	3	L
3752	1	L	3755	2	L?	4179	3	BR?	4172	0	mehrere LL
3801	1	L	3800	0	L				—82	—1	
			04	3	L	4191	2	L			
3826		BR				4199	3	L	4199	4	breite L
3858		BR				4202	3	L	4204	0	L
3883	1	L				4212	2	BR?	4209	0	L
3904	1	L							4213	0	L
3914		BR	3914	0	} LL				4220	0	LL
			—32	0		4232	3	BR	—36	—0	
3970		BR	3971		} BR?				4256	0	br L
			—74			4261	4	L			
bis			3991	0	L	4267	1	L	4267	2	br L
			3997	3	L	4274	1	L	4276	1	L
4004	1	L	4004	4	L, scharf				4278	2	L
4031		BR	4030	0	BR?	4286	1	L	4284	0	L
			—33			4295	2	L	4290	0	LL
undeutlich durch Hg-Linien {			4077	1	} Gruppe von Linien				—98		
			4052	0		4302	1	L			
			4054	0		4305	2	} BR?	4304	2	BR?
			4058	0		4308	2		4311	1	BR?
			4063	1					4328	0	LL
			4067	1					—46	—1	{ Gruppe von Linien im Abstand von je 1—2 Å; am weitesten bei 456 μμ
			4071	1		4335	3	L			
			4085	0					Von		
4094	1	L	4096		BR?	4341	4	L	4363		
			4001	0	L?				ab bis		
4007	1	L	4007		L?				4630		

Spektroskop			Gitter		
λ	i	Aussehen	λ	i	Aussehen
					Darin hervortretend:
			4376	3	L
			77	3	L
4378	6	breit			
		L?	4379	2	LL
			81	4	
4415	1	L	4413	4	L
4423	2	B?	4424		Maximum
4431	1	L?			
4445	3	B?	4442		Max. oder BR
					Von hier bis 451 μμ die LL stärker
4464	3	L	4464		Max.
4474	2	?	4474		Max.
4495	2	?	4496		Max.
4511	1	L	4511		Max.
4534	5	?	4534		BR?
			4550		starke L-Gruppe, etwa je 3 Å auseinander
4564	6	?	—82		
4589	2	L			
4598	3	?	4598		Max.
4614	2	L			
4632	2	?	4631	4	L
			4634	4	L
					Von hier ab schwache LL
4661	2	?	4663	2	L
4684	3	B?	4684	2	Max.
4733	7	BR	4733		BR?
4777	3	?			Linien anfangs etwa 1 1/2 Å auseinander; bei 476 μμ etwa 2—3 Å weit, dann wieder dichter bis 4880
4812	1	L			
4860	1	L	4856	1	BR?
			4862	2	L
4882	3	BR	4882	1	BR; bis 4980 Abstand der LL 1—2 Å

Spektroskop			Gitter		
λ	i	Aussehen	λ	i	Aussehen
4891	3	BR	4891	1	Maxim. oder zweite Kante
4916	3	L			
4963	1	?			
5017	1	L			
5063	1	L	5063	1	L
					Von hier ab dichte Linien bis zum Ende. Folgendes nur die starken Linien u. Maxima
5082	3	L	5080	3	L
5102	2	L			
5114	2	L	5111	2	L
5142	2	L			
5152	1	L	5154	1	L
5167	1	L	5163	2	L
5207	3	?	5203		Max.
5256	2	L	5245		Max. oder BR
			5272		Max.
5296	1	L			
5321	2	?	532μμ		Max.
5349	3	L	5347	4	L
5381	6	BR	5383		Max.; dann die Linien stärker und etwa 2—3 Å weit
			5415		BR?
5428	6	?	5425		BR oder Max.
			5447	4	L
			5456	4	L
			5459	3	L
5479	3	L	5478	5	L
			5489		
5501	5	L	5501		Maxima
5518	4	L	5518		
5546	4	L	5540 —56		Max.
5591	5	L	5592		Max.
			5606		Max.
5619	5	L			Von hier ab stört Bande *C* in 2. Ordnung
5650	5	L			
5703	3	L	5705	5	L
5782	3	L			

§ 17. Neben diesem, mit *A* bezeichnetem Spektrum kamen bei den Aufnahmen am kleinen Gitter noch zwei Spektren im Ultraviolett zum Vorschein, die ich mit *B* und *C* bezeichnen will. *B* trat besonders stark auf, wenn mehr Wasserstoff in der Röhre

war, so auch, wie § 16 erwähnt, wenn in engen Kapillaren nur der H leuchtete. Erwähnt sei, daß ich in den weiteren Kapillaren aus Verbrennungsglas bei etwas starker Anwesenheit von Wasserstoff nach Abstellen des Stromes ein Nachleuchten mit grünlicher Farbe sah, das $^1/_2$ bis 1 Minute dauerte. Ein Nachleuchten ist früher öfter beobachtet worden; es tritt anscheinend nur in nicht ganz reinen Gasen auf und ist vielleicht Begleiter eines chemischen Vorganges[45]), in meinem Fall etwa der Wiedervereinigung von dissoziiertem Phosphorwasserstoff.

Das erhaltene Bandenspektrum *B* hat ungefähr den Umfang und einen Abstand der einzelnen Linien wie die Wasserdampfbande *α*. Es sind anscheinend drei Kanten in gleichem Abstand vorhanden. Die Linien, die nach Rot verlaufen, haben anfangs wachsende Intensität, gegen Ende fällt die Lichtstärke wieder ziemlich rasch ab. Den Kanten sind einige schwache Linien nach der Seite der kürzeren Wellen vorgelagert. Das Bild der Banden, die je nach den Umständen auf den Aufnahmen schon in 2—3 Stunden kräftig auftreten, andererseits auch bei über 20stündigen Aufnahmen noch schwach erscheinen, ist etwas dadurch gestört, daß das Spektrum *C* zum Teil hineinfällt. Die folgenden Messungen haben mit wenigen Ausnahmen einen mittleren Fehler von etwa 0,03 Å. Diese Genauigkeit genügt bei der Dichte und unregelmäßigen Anordnung der Linien nicht, um Gesetzmäßigkeiten in ihrem Verlauf aufzustellen.

Bandenspektrum *B* der Geißlerröhre.

i	λ			λ		i	λ	
1	3379,03		2	3396,14		3	3404,24	
2	81,48		4	96,62	Kante?	1	04,96	
3	83,77		2	97,12		2	05,95	
2	84,08		2 d	97,55		3	06,33	
2	86,96		2	97,96		1	06,68	
2	88,21		2	98,40		1	07,48	
1	88,93		2	98,76		4	07,77	
4	**3390,12**	Kante	3*	99,15		1	08,44	
2	92,47		1	99,85		3	09,06	
2 d	92,84		3	3400,21		2	09,38	
4	93,41	Kante?	1	00,89		3	09,87	
2	93,81		3	01,40		1	10,33	
3	94,20		1	02,08		2 d	10,49	
4	94,68		3	02,62		1	10,94	
2	95,03		1	03,19		1	11,62	
2	95,40		3	03,63		3	11,97	
1	95,76		3	03,90		1 d	12,42	

i	λ		i	λ		i	λ	
3	3413,14		1	3430,91		1	3451,54	
3	13,47		1	31,02			53,30	
3	14,25		2	31,54		4 {	53,47	
1	14,81		3	31,91			53,65	
4 d	15,25		2	32,46		1	54,05	
2	16,51		1	33,32		1	55,44	
2	16,85		2 d	33,76		2	56,87	
1	17,50		4	35,39		2	57,08	
4	17,73		1	35,61		1	57,42	
1	18,66		1	36,86		2	60,26	
2	19,07		1	37,48		1	60,56	
4 d	19,62		1	37,79		1	61,31	
4	20,25		1	38,55		1	61,94	
4 d	20,66		2	38,81		1	62,63	
3	21,50		2	39,82		1	63,10	
2*	22,46		1	40,04		1	63,79	
2	22,84		1	40,53		1	64,34	
3	23,47		3	42,27		1	65,49	
3	23,85		1	42,64		1	66,42	
3	24,63		2	43,10		1	67,46	
3	25,27		2	44,89		1	68,46	
3	25,92		1	45,25		1	69,85	
2	27,19		2	45,88		2 d	71,31	
2	27,51		2	46,33		1	72,59	
2	27,93		2	47,66		1	73,42	
2	28,63		1	47,93		1	74,45	
2	28,91		1	49,60		1	75,37	
2	29,24		2	50,60		1	75,72	
3	30,05	mehrfach	1	50,86		1	76,96	

§ 18. Das Spektrum *C*, das schon in 7 Stunden die Platte normal belichtete und in $1\,^1/_2$—2 Stunden in den § 9 erwähnten Fällen bei den Linienspektren schwach auftrat, hat ein ganz anderes Aussehen als das eben beschriebene; vergl. die Abbildung nach einer $4\,^1/_2$ fachen Vergrößerung. Es sind hier eine größere Anzahl von Banden vorhanden. Sie sind sämtlich nach Rot abschattiert, und zwar mit so gleichmäßig abfallender Stärke und so regelmäßigem Linienverlauf, daß hier in sehr schöner Weise der Eindruck hervorgerufen wird, der zur Bezeichnung der Bandenspektren als „kannelierter Spektren" geführt hat. Einigen Kanten sind nach Rot zu einige ziemlich starke, nicht sehr breite Bänder oder Streifen vorgelagert, und zwar von gleichmäßigem Aussehen bei den mit a_2 bis a_7 bezeichneten Banden, und von etwas anderem, aber wieder untereinander gleichmäßigem Aussehen bei den Banden b_2 bis b_7. Die relative Intensität dieser Streifen zu der der Kanten ist eigentümlicherweise nicht auf allen Aufnahmen die gleiche, so daß man diese Bänder für fremd halten könnte, wenn sie nicht in einer deut-

lichen Beziehung zu den Gesetzmäßigkeiten dieses Spektrums ständen. Bei folgenden Angaben, die bei Angabe von zwei Dezimalstellen einen mittleren Fehler von etwa 0,03 Å haben, bedeutet:

K = Kante.
B = Band oder Streifen (Mitte).
Ba = Anfang eines Bandes.
Be = Ende eines Bandes.
f = fraglich (meist schwache Kante).

Bandenspektrum *C* der Geißlerröhre.

i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Serie	i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Serie
0 K	2690	37174	f_{14}, i_{13}	5 K	3006,92	33256,6	c_9
0 K	92	147	c_{15}	6 K	10,96	212,0	f_8
0 K	2707	36941	b_{15}, e_{14}, h_{13}	0 f	16	156	i_7
0 f	11	887		6 f	25,08	057,0	b_9
0 K	24	711	d_{14}, g_{13}	6 K	28,82	016,2	e_8
0 K	26	684	a_{15}	3 f	34,53	32954,0	h_7
1 K	40,32	492,1	f_{13}, i_{12}	0 f	42	872	a_9
0 K	42	470	c_{14}	6 K	46,53	824,2	d_8
2 K	57,27	267,8	h_{12}	4 K	52,35	761,6	g_7
0 K	58	259	b_{14}, e_{13}	6 K	64,29	634,0	c_8
0 f	62	210		6 K	69,87	574,7	f_7
3 K	74,61	041,1	d_{13}, g_{12}	5 K	82,17	444,7	b_8
2 K	76,10	021,6	a_{14}	6 K	87,78	385,7	e_7
3 K	92,13	35815,0	c_{13}, f_{12}, i_{11}	0 f	94	321	h_6
3 K	2809,46	594,0	b_{13}, e_{12}, h_{11}	4 K	99,95	258,6	a_8
2 K	26,41	380,6	a_{13}, d_{12}	6 K	3105,61	199,8	d_7
4 K	27,00	373,2	g_{11}	2 f	13,32	120,1	g_6
4 K	43,67	165,8	f_{11}	6 K	23,39	016,5	c_7
5 K	44,33	157,7	c_{12}	4 f	27,6	31973	
5 K	45,82	139,3	i_{10}	5 K	30,53	943,5	f_6
4 K	61,08	34951,8	b_{12}, e_{11}	2 f	36,85	879,11	i_5
5 K	63,26	925,2	h_{10}	6 K	41,23	834,6	b_7
3 K	78,42	741,3	a_{12}, d_{11}	6 K	48,49	761,3	e_6
5 K	80,89	711,5	g_{10}	4 Be	51,02	735,8	
3 K	96,79	521,0	f_{10}	4 Be	53,56	710,2	
5 K	98,25	503,6	c_{11}	4 Be	54,55	700,2	
3 K	2901,15	469,1	i_9	5 Be	56,56	680,3	h_5
4 K	13,92	318,0	b_{11}	3 K	59,03	655,3	a_7
5 K	15,97	293,0	e_{10}	6 K	66,40	581,6	d_6
5 K	18,49	264,3	h_9	0 f	74	506	g_5
5 K	31,62	110,8	a_{11}	7 K	84,18	405,2	c_6
4 K	33,79	085,6	d_{10}	3 K	92,91	319,4	f_5
5 K	36,42	055,1	g_9	2 f	97,89	270,6	i_4
6 K	53,69	33856,0	c_{10}, f_9	8 K	3202,13	229,2	b_6
3 K	58,02	806,4	i_8	4 Be	08,72	165,1	
1 f	69,34	677,5	b_{10}	4 K	10,80	144,9	e_5
6 K	71,45	653,6	e_9	3 Be	14,39	110,1	
4 K	75,62	606,4	h_8	3 Ba	15,23	102,0	
4 K	85,85	491,3	a_{10}	3 Be	17,30	082,0	
5 K	89,02	455,8	d_9	8 K	19,98	065,7	a_6, h_4
5 K	93,53	405,2	g_8	6 Be	21,32	043,2	

i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Serie	i	λ	$\lambda^{-1} \cdot 10^8$	Serie
5 Be	3222,71	31029,8		6 Be	3347,99	29868,7	
4 Be	24,75	010,2		5 Be	49,13	858,5	
5 Be	26,40	30994,3		3 Be	51,25	839,6	h_2
6 K	28,84	970,9	d_5	3 Be	53,09	823,2	
1 f	39	874	g_4	3 K	58,97	771,0	d_3
6 K	46,72	800,3	c_5	4 B?	71,08	664,1	g_2
2 f	57,52	698,2	f_4	3 K	77,15	610,8	c_3
2 f	61,6	660		2 K	90,35	495,5	f_2
8 K	64,55	632,1	b_5, i_3	4 K	94,87	456,3	b_3
5 Be	70,99	571,8		2 K	96,9	438	i_1
3 Ba	71,86	563,7		2 f	3408,0	336	e_2
3 Be	73,42	549,1		5 K	12,62	303,0	a_3
3 f	75,04	534,0	e_4	3 Ba	19,79	241,6	h_1
3 Be	76,97	516,0		3 Be	21,08	230,5	
3 Ba	77,74	508,8		1 Ba	22,4	219	
3 Be	79,72	490,4		1 Be	23,1	213	
8 K	82,44	465,1	a_5	1 Ba	27,2	178	d_2
6 Be	83,79	452,6	h_3	1 Be	29,2	161	
5 Be	85,02	441,2		1 Ba	30,5	150	
4 Be	87,17	421,3		1 Be	32,33	134,7	
5 Be	88,98	404,6		2 Be	33,88	121,6	
5 K	93,08	366,8	d_4	2 B	35,57	107,3	
1 f	3303	275	g_3	2 B	40,1	069	g_1
6 K	11,06	201,8	c_4	2 B	42,5	049	
1 K	23,14	092,0	f_3	2 K	45,13	026,5	c_2
1 f	26,1	065,2		3 K	62,88	28877,7	b_2, f_1
6 K	28,86	040,3	b_4	1 B	66,2	850	
4 f	30,0	030	i_2	2 K	80,4	732	a_2, e_1
3 Be	32,4	008		1 f	98,3	585	d_1
3 Be	33,68	29996,9		1 f	3515,5	446	c_1
3 Be	37,39	963,5		1 K	33,2	303	b_1
2 B	41,80	924,0	e_3	1 K	50,3	167	a_1
2 Be	43,77	906,4		3 B	76,78	27958,1	
7 K	46,67	880,5	a_4				

Bei dem regelmäßigen Aussehen des Spektrums lag der Versuch nahe, die Kanten nach den Deslandresschen Gesetzen in Serien zu ordnen. Den Ausgangspunkt boten die erwähnten Streifen, die in zweierlei Arten einer Anzahl von Kanten vorausgingen. Von diesen ausgehend, konnte ich 9 Längsreihen a, b, ... i aufstellen und etwa 15 Querreihen 1, 2, ..., soweit das Glas durchlässig ist, also bis etwa 267 $\mu\mu$. Auf der Tabelle S. 54/55 sind die Wellenzahlen sämtlicher Kanten in Serien geordnet eingetragen, dazwischen die Abstände zwischen zugehörigen Kanten sowohl der Längsreihen wie der Querreihen. Wie man sieht, nehmen in beiden Seriengruppen die Abstände zu. Daß diese Zunahme nicht stets denselben Betrag hat, in anderen Worten, daß die zweite Differenz der Wellenzahlen nicht konstant ist, wie es das dritte Deslandressche Gesetz erfordert, ist nur zum Teil durch wirkliche Messungsfehler

Kanten des Geißlerrohr-

in Serien

Ein * bedeutet, daß dieselbe Kante in 2 Reihen vorkommt. Die *fettgedruckten* von oben

	1	Δ	2	Δ	3	Δ	4	Δ	5	Δ	6	Δ	7	Δ
a	28167	**565**	28732	**571**	29303	**577**	29880	**585**	30465	**601**	31066	**589**	31655	**604**
Δ	136		146		153		160		167		163		180	
b	28303	**575**	28878	**578**	29456	**584**	30040	**592**	30632	**597**	31229	**606**	31835	**610**
Δ	143		149		155		162		168		176		182	
c	28446	**581**	29027	**584**	29611	**591**	30202	**598**	30800	**605**	31405	**612**	32017	**617**
Δ	139		151		160		165		171		177		183	
d	28585	**593**	29178	**593**	29771	**596**	30367	**604**	30971	**611**	31582	**618**	32200	**624**
Δ	147		158		153		167		174		179		186	
e	28732*	**604**	29336	**588**	29924	**610**	30534	**611**	31145	**616**	31761	**625**	32386	**630**
Δ	146		160		168		164		174		183		189	
f	28878*	**618**	29496	**596**	30092	**606**	30698	**621**	31319	**625**	31944	**631**	32575	**637**
Δ	191		168		183		176		187		176		187	
g	29069	**595**	29664	**611**	30275	**599**	30874	**632**	31506	**614**	32120	**642**	32762	**643**
Δ	173		176		178		192		174		201		192	
h	29242	**598**	29840	**613**	30453	**613**	31066*	**614**	31680	**641**	32321	**633**	32954	**652**
Δ	196		190		179		205		199		—		202	
i	29438	**592**	30030	**602**	30632*	**639**	31271	**608**	31879	**2×**	?	**638**	33156	**650**

zu erklären. Falls nicht die Deslandresschen Gesetze hier beschränkte Gültigkeit haben, so wird der größere Teil der Abweichungen vielleicht daher rühren, daß Bandenlinien sich den Kanten angelagert haben und so das Urteil über die Lage der Kante etwas fälschen. Gegen das Ende der Reihen, also nach den größeren Wellenzahlen zu, findet häufiger ein Zusammenfallen der Kanten statt, so daß zuweilen dieselbe Kante in mehreren Reihen verwendet werden mußte. Dies erklärt wohl hinreichend die dort stattfindenden größeren Abweichungen; ebenso wie besonders in der ersten Querserie Koinzidenz von Kanten mit den Streifen die Werte fälscht. — Verschiebt man in der Tabelle die einzelnen Längsreihen um je eine Stelle nach rechts, so daß also b_1 unter a_2, c_1 unter b_2 und a_3 usf. zu stehen kommt, so erhält man ungefähr identische Reihen, wie es nach Deslandres der Fall sein soll. Die entsprechenden ersten Differenzen sind also in dieser Anordnung ungefähr gleich, z. B. $a_{8-9} = 613$; $b_{7-8} = 610$; $c_{6-7} = 612$; $d_{5-6} = 611$; $e_{4-5} = 611$; $f_{3-4} = 606$; $g_{2-3} = 611$; $h_{1-2} = 598$. Der *Intensitätsverlauf* in den Seriengruppen ist derart, daß in den Längsreihen (vergl. z. B. Reihe a) die Kanten von anfangs sehr geringer Intensität an Stärke bis etwa zum sechsten Glied zunehmen, um dann

Bandenspektrums C
geordnet.

Zahlen sind von links nach rechts zu lesen; die *kleingedruckten* Zahlen nach unten.

8	Δ	9	Δ	10	Δ	11	Δ	12	Δ	13	Δ	14	Δ	15
32259	**613**	32872	**619**	33491	**620**	34111	**630**	34741	**640**	35381	**641**	36022	**662**	36684
186		185		187		207		211		213		237		257
32445	**612**	33057	**621**	33678	**640**	34318	**634**	34952	**642**	35594*	**665**	36259	**682**	36941*
189		199		(178)		186		206		221		211		206
32634	**622**	33256	**600**	(33856*)	**648**	34504	**654**	35158	**657**	35815	**655**	36470	**677**	37147
190		200		(230)		237		223		227		241		
32824	**632**	33456	**630**	34086	**655**	34741*	**640**	35381*	**660**	36041	**670**	36711		
192		198		207		211		213		218		230		
33016	**637**	33654	**639**	34293	**659**	34952	**642**	35594*	**665**	36259*	**682**	36941*		
196		202		228		214		221		233		233		
33212	**644**	33856	**665**	34521	**645**	35166	**649**	35815*	**677**	36492*	**682**	37174*		
193		199		190		207		226		219				
33405	**650**	34055	**656**	34711	**662**	35373	**668**	36041*	**670**	36711*				
201		209		214		221		227		230				
33606	**658**	34264	**661**	34925	**669**	35594	**674**	36268	**673**	36941				
200		205		214		221		224		233				
33806	**663**	34469	**670**	35139	**676**	35815*	**677**	36492	**682**	37174				

wieder schwächer zu werden. Die Querreihen dagegen haben die größte Stärke in den ersten Gliedern, den Kanten der Reihe a, und nehmen in den weiteren Gliedern an Stärke ab (vergl. z. B. die Querreihe „4").

Da das Spektrum aufgelöst ist, so war auch der Verlauf der einzelnen Linien von Interesse. Bei dem gleichmäßigen Aussehen der sämtlichen Banden genügte es jedoch, die Linien einer einzigen Bande auszumessen. Folgendes sind die Werte:

i	λ		i	λ		i	λ	
	3246,72	Kante	1	3253,60		2	3258,84	
	....		2	53,89		1	59,30	
	....		1	54,21		2	59,75	
2	48,75		2	54,47		1	60,13	
2	49,08		1	54,80		2	60,53	
2	49,45		2	55,15		1	61,00	
2	49,80		1	55,52		2	61,44	
2	50,19		2	55,87		1	61,88	
2	50,73		1	56,15		2	62,36	
2	51,18		2	56,56		1	62,86	
2	51,66		1	57,04		2	63,30	
2	52,18		2	57,35		1	63,80	
2	52,53		1	57,86		2	64,31	
2	52,77		2	58,04		—	64,55	nächste Kante
2	53,17		1	58,52				

Aus der regelmäßigen Abwechslung zwischen starken und schwachen Linien folgt sofort das Vorhandensein von zwei Reihen. Um die Schwankungen in den Abständen infolge der Messungsfehler auszugleichen, trug ich die Wellenlängen als Abszissen und die Abstände von zwei zugehörigen Linien als Ordinaten auf und legte eine Kurve hindurch. Hierbei ergaben sich zwei identische Reihen, worin die Differenz der Abstände konstant 0,03 Å war. Für die Darstellung des Linienverlaufes in diesem Bereich und bei dieser Genauigkeit genügen demnach die beiden ersten Deslandresschen Gesetze. Die Richtung des Serienverlaufes ist bei den Linien der einzelnen Banden die umgekehrte wie bei den Kanten.

§ 19. Ein viertes Spektrum der Geißlerröhre, *D*, habe ich mehrmals okular beobachtet. Es trat im weiten Teil der **H**förmigen Röhre auf, halbkugelförmig gegenüber der Kapillare auf der Seite, wo der Phosphor lag, oder walzlich ober- oder unterhalb der Kapillare in dem Teil mit Phosphor oder auch in dem anderen weiten Teil. Es zeigte sich nur, wenn der Phosphor in der Röhre noch nicht verdampft worden war, auch schon bei ziemlich hohem Druck (einige Millimeter) der noch nicht völlig ausgepumpten Luft. Das Spektrum leuchtete mit grasgrünem Licht schwach neben dem des anderen noch vorhandenen Gases und verschwand nach einigen Minuten Stromdurchgangs, anscheinend infolge von Dissoziation durch den Strom. Einmal zeigte sich folgende Beziehung dieses Spektrums zu dem des Wasserstoffs: Zugleich zeigten sich die Banden dieses Spektrums und das 4-Linienspektrum des Wasserstoffs. Nach mehreren Stromdurchgängen verblaßte das 4-Linienspektrum zugunsten des nun auftretenden zusammengesetzten Wasserstoffspektrums. Gleichzeitig verblaßte das Bandenspektrum *D* und war bei völliger Ausbildung des zusammengesetzten Wasserstoffspektrums verschwunden.

Wegen des nur gelegentlichen Auftretens dieses Spektrums und der kurzen Zeit seines Leuchtens war es mir nur möglich, eine ganz rohe Messung mit dem kleinen Spektroskop zu machen und eine Kurve des Intensitätsverlaufes zu zeichnen. Diese Kurve war fast übereinstimmend mit der, die Salet im „Traité de spectroscopie“ für das Spektrum des Phosphors in der Wasserstoffflamme gibt, nur hatte ich an zwei Stellen zwei Kanten oder Maxima, wo Salet nur je ein Maximum, α und β, wiedergab. Folgendes sind meine Zahlen und die von Salet in $\mu\mu$:

Bandenspektrum *D* der Geißlerröhre.

λ	Salet	λ	Salet
457?			552 } β
	470	559 }	559 } Maximum
	478	561 }	
483			576 }
	491		584
501	503		590 } δ
509	511 γ		599 } Maximum
523 }		607 ?	609 }
527 }	525 } Maximum		
544	547 } α		

Da meine späteren Aufnahmen des Flammenspektrums das Vorhandensein von Bandenpaaren bestätigt haben, so besteht wohl kein Zweifel an der Gleichheit der beiden Spektren. Nur scheint, wie das ja häufiger der Fall ist, das elektrisch erzeugte Spektrum, das bei geringerer Lichtstärke mehr Einzelheiten erkennen ließ, etwas klarer als das Flammenspektrum zu sein.

§ 20. Bei der Verschiedenheit der beobachteten Bandenspektren drängt sich die Frage auf, wem die einzelnen Spektren zuzuordnen sind. Da keine speziellen Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt wurden, so können die folgenden Angaben nicht mehr als den Charakter von Vermutungen haben. Dem elementaren Phosphor schreibe ich das Spektrum *A* zu, da es aus dem Linienspektrum durch Änderung der Erzeugungsbedingungen hervorgeht (§ 9), und da es ohne Kapazität im Stromkreis sofort bei Erhitzen von gelbem Phosphor auftritt. — Ebenfalls dem Phosphor zugehörig ist wohl das Spektrum *C* der Geißlerröhre. Denn seine bedeutend größere Lichtstärke als die des sichtbaren Spektrums *A* macht es unwahrscheinlich, daß es von einer Verunreinigung, etwa einer Sauerstoffverbindung des P herrühre. Jedoch halte ich es bei dem grundverschiedenen Bau der beiden Spektren für fraglich, ob diese von denselben schwingenden Teilchen herrühren können und schreibe daher die Spektren *A* und *C* verschieden gebauten Molekeln des Phosphors zu. — Das Bandenspektrum des Bogens gehört wohl einer Sauerstoffverbindung des Phosphors an. — Das in § 12 beschriebene Flammenspektrum, sowie das Spektrum der „kalten Flamme" von Salet und das des selbstleuchtenden Phosphors sind wohl einer Wasserstoffverbindung zuzuschreiben, da die Anwesenheit von H zur Bildung dieses Spektrums erforderlich ist. — Derselben Verbindung gehört dann das gleichartige Spektrum *D* der Geißler-

röhre an, das ebenfalls Beziehungen zum Wasserstoff zeigte. Daß Phosphorwasserstoffverbindungen in der Geißlerröhre auftreten, zeigte sich daran, daß zuweilen beim Auspumpen der Röhren Blasen selbstentzündlichen Gases aus der Pumpe austraten. — Das Spektrum *B*, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von H in der Röhre auftrat, ist vielleicht auch einer der Wasserstoffverbindungen zuzuschreiben. Wegen der großen Ähnlichkeit dieses Spektrums mit der Bande α des Wassers könnte man geneigt sein, an die H_2O entsprechende Verbindung P_2H_4 zu denken, wobei also die im allgemeinen zutreffende Regel bestätigt würde, daß bei entsprechenden Verbindungen die entsprechenden Spektren sich mit wachsendem Molekulargewicht nach Rot verschieben. Für einen derartigen Schluß müßte jedoch erst ein gleichartiger Bau des Spektrums von Wasserdampf und dieses Spektrums nachzuweisen sein.

§ 21. Fasse ich den Inhalt vorliegender Arbeit kurz zusammen, so sind untersucht worden:

I. an **Linienspektren:**

1. ein *Bogenspektrum*, das bei allen angewandten Versuchsbedingungen unveränderlich war;
2. ein *Geißlerrohrspektrum*, das je nach den Bedingungen, insbesondere der Funkenstrecke, des Druckes und der Selbstinduktion große Verschiedenheiten zeigte;
3. ein *Funkenspektrum*, das durch Selbstinduktion gleich dem Bogenspektrum wurde;

II. an **Bandenspektren:**

1. *in der Flamme* ein Spektrum aus 2 Gruppen von Banden. Es tritt auf bei gewöhnlicher Temperatur als das Spektrum des selbstleuchtenden Phosphors und des mit Phosphordampf vermischten Wasserstoffs, bei mittlerer Temperatur als das des angezündeten mit Phosphor beschickten Wasserstoffs;
2. *im Bogen* zwei getrennte Gruppen von Banden, die eine zwischen 3100 und 3470 Å, die zweite zwischen 2370 und 2700 Å. Bei einer Bande, 3246 Å, wurden die Linien gemessen und ein eigentümlicher Serienverlauf festgestellt;
3. *in der Geißlerröhre*:
   a) das Spektrum („*D*") eines leicht zersetzbaren Körpers, das wohl gleich dem Flammenspektrum ist;
   b) ein sichtbares, sehr wenig regelmäßiges Spektrum („*A*"), das nach Violett bis etwa 3577 Å reicht;

c) ein kleines, wohl einer Verbindung zugehöriges Spektrum („*B*“) im Ultraviolett (zwischen 3379 und 3477 Å);

d) ein regelmäßig gebautes, ausgedehntes ultraviolettes Spektrum („*C*“) von 3568 Å abwärts.

Die sämtlichen Bandenspektren der Geißlerröhre und die kurzwelligeren Gruppen im Bogen- und Flammenspektrum sind neu.

Zum Schlusse drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Kayser, für seine überaus liebenswürdige Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Poggd. Ann. **107.** 1859. S. 638 ff.

2) Comptes rendus **53.** 1861. S. 1272—74.

3) Philos. Transact. **155.** 1865. S. 1—29.

4) C. R. **73.** 1871. S. 1056 ff. Ferner: Ann. de Chim. (4) **28.** 1873. S 56 ff., Traité élementaire des spectroscopie par G. Salet **1.** Paris 1888. S. 198.

5) Wiener Berichte, math.-nat. Klasse, **76.** II. 1877. S. 499 ff.; **77.** II. 1878. S. 839 ff.; **82.** II. 1880. S. 425 ff.

6) Vgl. dazu: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Leipzig 1902. Bd. 2. S. 584 ff.

7) C. R. **89.** 1879. S. 514 f.

8) A. de Gramont, Analyse spectrale directe des minéraux. Paris 1895. Ferner: C. R. **122.** 1896. S. 1534.

9) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Leipzig u. Wien 1902. Bd. 1 u. 2.

10) Wied. Ann. **52.** 1894. S. 93.

11) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen usw. auf Grund der Bogenspektren. Leipzig und Wien 1904. Bd. 1 u. 2.

12) H. Hagenbach u. A. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena 1905.

13) Formánek, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper. 2. Aufl. Berlin 1905. S. 183.

14) Nic. Blondlot, Stanislas. ac. Mém. (1860). Sur la recherche toxicolog. de P par la coloration de la flamme.

15) Poggd. Ann. **121.** 1864. S. 459 ff.

16) C. R. **56.** 1863. S. 399 und Ann. de Chim. (4) **3.** 1864. S. 280 ff.

17) C. R. **73.** 1871. S. 1056 ff.; G. Salet, Traité de sp. S. 177.

18) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. 2 Bde. 1874.

19) Poggd. Ann. **147.** 1872. S. 92 ff.

20) Report of the Brit. Assoc. 1880. S. 274.

21) l. c. S. 179.

22) Poggd. Ann. **107.** 1859.

23) C. R. **89.** 1879. S. 514f.

24) C. R. **73.** 1871. S. 1056ff. und Traité de sp. S. 235.

25) l. c. S. 66.

26) Wellenlängentabellen der Bogenspektren. Bd. 1. S. 6.

27) l. c. S. 47; Abb. Nr. 241.

28) Die Röhren wurden angefertigt bei der Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn. Das Glas stammt aus der Hütte Kavalier, hat einen Schmelzpunkt von 800—900° C und etwa die Zusammensetzung:
SiO_2: 78,3 %, NaO: 1,4 %, K_2O: 13,3 %, CaO: 6,4 %, Fe_2: 0,3 %, Al_2: 0,3 %. Da das Glas sich nicht mit anderen Glasarten verblasen läßt, so müssen die Elektroden mit dem Glas selbst ohne Verwendung von Einschmelzeglas verblasen werden.

29) Vgl. Physik. Zeitschr. **IV.** S. 751: E. Zschimmer, Über neue Glasarten von gesteigerter Ultraviolett-Durchlässigkeit.

30) l. c. S. 63.

31) Daher ist Lockyers Annahme verständlich, daß H ein Dissoziationsprodukt des P sei.

32) Poggd. Ann. **126.** 1865.

33) H. Kayser, Handbuch. Bd. 1. 1900. S. 644f.

34) H. Kayser, Handbuch. Bd. 1. S. 724f.

35) H. Kayser, Handbuch. Bd. 1. S. 726ff. u. Ann. d. Phys. **3.** 1900. S. 195ff.

36) Preliminary Table of Solar spectrum Wave-lengths by Henry A. Rowland. Chicago 1896.

37) H. A. Rowland, Johns Hopkins University Circulars **10.** 1891 (zitiert nach Winkelmanns Handbuch der Physik **6.** 1906. S. 744).

38) Die Selbstumkehr einiger starker Linien im Geißlerrohr ist vielleicht nur eine scheinbare, hervorgerufen durch Solarisation der Schicht.

39) Als Anhalt für die Lichtstärke dieses Hofmannschen Spektroskops diene die Angabe, daß zur Aufnahme des grünen Kegels der Bunsenflamme in Querdurchsicht etwa 11 Stunden erforderlich sind.

40) Über die Deslandresschen Gesetze vgl. H. Kayser, Handbuch. Bd. 2.

41) Zeitschr. f. wiss. Phot. **1.** 1904. S. 97.; siehe auch Inaug.-Diss. Bonn 1904 und Astrophys. Journ. **20.** 1904. S. 237ff.

42) Vgl. P. Meyerheim, Über das Bandenspektrum des Wasserdampfes. Inaug.-Diss. Bonn 1904. S. 31.

43) J. Halm, On the structure of the series of line- and band-spectra. Transactions of the Royal soc. of Edinburgh **41.** Teil 3. 1905. S. 551ff.; vgl. insbesondere S. 584.

44) Aufnahmen mit sogen. Saletschen Röhren ergaben das gleiche Spektrum, nur etwas unschärfer.

45) Vgl. Kayser, Handbuch. Bd. 1. S. 249f.

Über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die der Einwirkung von Formaldehyd ausgesetzt gewesene Gelatine wird bekanntlich unlöslich in heißem Wasser, aber man kannte bisher nicht die Zusammensetzung des unlöslich gemachten Produktes.

In der gegenwärtigen Studie suchten wir nachstehende Punkte aufzuklären.

I. Ist die formolisierte Gelatine eine bestimmte Verbindung von Gelatine mit Formaldehyd, oder enthält sie nur allfällig verschiedene Mengen von Formaldehyd oder endlich wirkt dieses letztere auf die Gelatine ohne sich damit zu verbinden, indem es einfach ihre Zusammensetzung verändert?

II. Enthält für den Fall, daß die formolisierte Gelatine eine bestimmte Verbindung ist, diese die aldehydische Funktion und besitzt sie die Eigenschaften einer wirklichen Verbindung oder die eines einfachen Additionsproduktes?

I.

Um zu bestimmen, ob die formolisierte Gelatine eine bestimmte Verbindung ist, haben wir das Formaldehyd auf die Gelatine unter verschiedenen Bedingungen und in verschiedenen Verhältnissen, die wir weiter unten angeben werden, einwirken lassen. Die Gerbungsprodukte wurden analysiert, nachdem sie von jeder Spur mit kaltem Wasser auswaschbaren Aldehyds [1]) befreit waren, und die Resultate der Analysen wurden untereinander verglichen.

Da die Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung der formolisierten Gelatine keinen Aufschluß über die von der Gelatine zurückgehaltene Menge des Formaldehyds geben konnte, haben wir die Möglichkeit festgestellt, das Formaldehyd aus der formolisierten Gelatine wieder herzustellen, ohne weder die Gelatine noch das Formaldehyd zu verändern, und so konnten wir letzteres bestimmen.

Die Zersetzung der formolisierten Gelatine. — Nach zahlreichen Versuchen ist der Zersetzungsprozeß, der uns die besten Resultate ergeben hat, die Behandlung in der Kälte mit einer Lösung, die etwa 15 ccm gewöhnliche Salzsäure auf 100 ccm Wasser enthält.

Um das Ende der Zersetzung zu beurteilen, läßt man eine Vergleichsprobe von formolisierter Gelatine, die unter gleichen Bedingungen erhalten ist wie die zu analysierende, mit der verdünnten

Salzsäure bei 15° digerieren, und entnimmt ihr von Zeit zu Zeit Proben.

Wenn eine der entnommenen Proben nach gutem Waschen im aufgequollenen Zustande im Wasserbad schmilzt, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Dieses Resultat wird im allgemeinen erreicht nach einer Zeit, die zwischen 12 und 15 Stunden schwankt.

Die Gelatine wird nun durch Dekantation mit heißem destillierten Wasser (60—70°) gewaschen, bis zur Entfernung jeder Spur von Säure und Formaldehyd (Reaktion von Schiff). Man bringt die gesammelten Waschwässer auf ein bestimmtes Volum (wenn man mit 20 g Gelatine arbeitet, so erhält man auf diese Weise 4 l Lösung). Dann bestimmt man das in dieser Lösung enthaltene Formaldehyd.

Die Bestimmung des Formaldehyds. — Vor der Bestimmung des Formaldehyds in den Flüssigkeiten, die von der Zersetzung der formolisierten Gelatine durch Salzsäure herrührten, haben wir eine Lösung angesetzt, die bekannte Mengen Salzsäure und Formaldehyd etwa in den Verhältnissen enthielt, in denen sie in den zu analysierenden Flüssigkeiten enthalten ist, und wir haben darin das Formaldehyd nach den Prinzipien bekannter Verfahren bestimmt. Die Methode, die uns die genauesten Resultate für so kleine Mengen von Formaldehyd gegeben hat, ist diejenige, die gegründet ist auf die Bestimmung der Menge titrierter Natronlösung, die man der mit einem Überschuß von Natriumsulfit und einem Tropfen Phenolphtalein versetzten Formaldehydlösung zusetzen muß, um die Färbung des Phenolphtaleïns eintreten zu lassen.[2]) In einem Vergleichsversuch ohne Formaldehyd aber mit dem gleichen Gewicht Salzsäure und Natriumsulfit bestimmt man die Menge der titrierten Natronlauge die der Salzsäure entspricht. Die Menge des Formaldehyds ergibt sich aus der Differenz zwischen den beiden mit und ohne Formaldehyd erhaltenen Zahlen.

Als diese Methode auf eine Lösung von Salzsäure, die 0,58 g Formaldehyd im Liter enthielt, angewendet wurde, fand man 0,5 g.

Zusammensetzung der formolisierten Gelatine.

Wir haben die Maximalmengen von Formaldehyd bestimmt, die von der Gelatine festgehalten werden, wenn man die Gerbung unter folgenden Bedingungen vornimmt:

A) Gerbung der trocknen Gelatine mit einer Formaldehydlösung;

B) Gerbung der trocknen Gelatine mit gasförmigem Formaldehyd;

C) Gerbung einer Gelatinelösung mit einer Formaldehydlösung.

A) Bei dem ersten Gerbungsverfahren haben wir den Einfluß der Dauer der Berührung, der Konzentration und der Temperatur der Formaldehydlösung untersucht.

I. *Einfluß der Dauer der Berührung.* Es wurde Gelatine in Blättern in Formaldehydlösungen des Handels von 10 % bei gewöhnlicher Temperatur eingetaucht, bei wachsenden Zeiten von 30 Minuten bis zu 5 Tagen.

Nach dem Herausnehmen der Gelatine aus der Lösung wird die Gelatine in fließendem Wasser gewaschen bis jede Spur von Formaldehyd entfernt ist, dann wird sie ausgedrückt und mit 15 %iger Salzsäure zersetzt, um analysiert zu werden, wie wir es weiter oben angegeben haben. — Nachstehend die Resultate:

Dauer der Berührung der 10 %igen Formaldehydlösung des Handels	Menge des Formaldehyds, die in 100 g trockner Gelatine enthalten wird: Analyse Nr.				
	1	2	3	4	5
30 Minuten	3,6	3,4			
12 Stunden	4,5	4,8	4,1	4,6	4,08
5 Tage	4,32	4	4,32		

II. *Einfluß der Konzentration.* Wir haben während derselben Zeit (12 Stunden) gleiche Gewichte (20 g) trockne Gelatine in Blättern in gleiche Volume (1 l) von Formaldehydlösung eingetaucht, deren Konzentration von 1 bis 30 % wuchs. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurden die Gelatinen bis zur Entfernung jeder Spur von Formaldehyd gewaschen, dann zersetzt und analysiert. Die Resultate dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle niedergelegt.

Konzentration der Lösung des Formaldehyds	Menge d. Formaldehyds in 100 g trockner Gelatine Analyse Nr.				
	1	2	3	4	5
1 % Formaldehyd des Handels	3,36	3,6	2,88	2,4	
5 % " " "	3,6	2,88	3,12	2,6	
10 % " " "	4,5	4,8	4,1	4,6	4,08
20 % " " "	3,84	4,08			
30 % " " "	4,32	4,56			

III. *Einfluß der Temperatur.* Wir haben ein gleiches Volum 10 % igen Formaldehyds des Handels auf gleiche Gewichte trockene Gelatine bei Temperaturen, die zwischen 17 und 50^0 schwankten einwirken lassen. Bei Bestimmung des Formaldehyds in der so gegerbten Gelatine haben sich folgende Resultate ergeben:

Temperatur der 10 % igen Formaldehydlösung	Menge des Formaldehyds, die in 100 g fester Gelatine enthalten ist
17^0	4,4
30^0	2,8
50^0	3,48

B) Um die Gerbung der Gelatine durch gasförmiges Formaldehyd zu studieren, ließen wir über dünne Gelatineblätter in einer Flasche einen raschen Luftstrom streichen, der durch eine gesättigte Formaldehydlösung gegangen war, um das mitgerissene Formaldehyd im feuchten Zustande zu haben.

Die Gelatine wurde dieser Einwirkung in verschiedenen Zeiten (3 und 10 St.) unterworfen und dann mehrfach der Luft ausgesetzt, um allen Überschuß an Formaldehyd zu entfernen. In den erhaltenen Produkten wurde darauf das Formaldehyd bestimmt, nachdem jede Spur von nicht absorbiertem Formaldehyd durch geeignete Waschungen wie vorher angegeben, entfernt war.

Nachstehend die erhaltenen Resultate.

Dauer der Berührung der Gelatine mit dem gasförmigen Formaldehyd	Menge des Formaldehyds, die in 100 g Gelatine enthalten war — Analyse Nr. 1	2	3
3 Stunden	0,96	0,96	
10 „	3,6	3,6	3,12

Wir haben gleichfalls die Gerbung der Gelatinelösungen durch Formaldehydlösungen studiert, indem wir mit genügend verdünnten Gelatinelösungen arbeiteten, um nach Zusatz von Formaldehyd direkt den Überschuß dieses Körpers titrieren zu können, ohne das Erstarren der formolisierten Gelatine befürchten zu müssen.

Die Titrierung wurde direkt vorgenommen durch Normalschwefelsäure nach Zusatz von Natriumsulfit in Gelatinelösungen von 21,2 %, die mit wachsenden Formaldehydmengen versetzt waren.

Die Resultate dieser Versuche sind nachstehend angegeben:

Volumen der 14,5 %igen Formaldehydlösung, die 100 ccm der 2,5 %igen Gelatine zugefügt wurden	0,5 ccm	1 ccm	2 ccm	5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
Menge von CH_2O, die von 100 ccm Gelatinelösung gebunden wurde	1,58	1,48	1,4	1,8	1,6	1,8	1,5

Über 20 ccm der Formaldehydlösung lassen die Gelatine erstarren, und die Titrierungen werden unmöglich.

Den Einfluß der Konzentration der Gelatinelösung auf die Bindung des Formaldehyds kann man nicht studieren, denn Gelatinelösungen von mehr als 21,2 % erstarren sehr kurze Zeit nach dem Zusatz von Formaldehyd, wodurch das Fixieren verhindert wird.

Wenn man versucht, die Unlöslichkeit zu erzeugen, indem man einer Gelatinelösung Formaldehyd zusetzt, so findet man, daß man dieses Resultat mit einer sehr geringen Menge von Formaldehyd erreichen kann, einer weit geringeren, als dem Maximum entspricht, welches die trockne Gelatine binden kann.

Wir haben tatsächlich gefunden, daß sich die Gallerte, die man durch Zusatz von 30 ccm von 2 % (5 % käufliches Formaldehyd zu 46 %) zu einer Lösung von Gelatine in heißem Wasser erhält, sich nicht wieder in heißem Wasser löst, wenn sie einmal völlig erstarrt war. Die so verwendeten Mengen entsprechen 0,7 bis 0,8 g Formaldehyd auf 100 g Gelatine.

Es handelt sich in diesem Falle zweifellos um ein Gemenge von Gelatine und formolisierter Gelatine, indem letztere die erstere einhüllt und verhindert sich zu lösen, denn wenn man die Einwirkung des heißen Wassers verlängert, so findet man, daß sich ein Teil der Mischung löst.

II.

Wir haben untersucht, wie sich das Formaldehyd auf der Gelatine bindet. Bildet sich ein einfaches Additionsprodukt, oder eine wirkliche feste Verbindung? Besteht die Gruppe CHO oder findet die Fixierung nur statt durch die Gruppierung, wie bei den meisten der gewöhnlichen Verbindungen des Formaldehyds? Um diesen Punkt aufzuklären, suchten wir die aldehydische Funktion in den verschiedenen gegerbten Gelatinen durch die Reaktion von Schiff, ebenso wie durch ammoniakalisches Silbernitrat zu charakterisieren.

Wir hatten uns vorher überzeugt, daß die Gelatine keine durch die Reagenzien entdeckbaren Spuren von Aldehyd mehr enthielt nach einer verlängerten Waschung. Diese mit gewöhnlicher Gelatine vergleichend ausgeführten Reaktionen gaben nicht genügend markierte Unterschiede von der formolisierten Gelatine, um einen Schluß auf die Gegenwart der Gruppe CHO zu gestatten.

Wir haben gleichfalls geprüft, ob dem Formaldehyd benachbarte Körper, die aber nicht die Gruppe CHO enthalten, solche wie die bisulfitierte Verbindung und das Hexamethylentetramin, die Gelatine gerben können. Die erste dieser Verbindungen ergab uns in keinem Fall eine Gerbung. Dagegen wirkte das Hexamethylentetramin schwach, jedoch nur in konzentrierter Lösung nach 5 Tagen mit einer 50 %igen Lösung, und erst nach 7 Tagen mit einer 25 %igen Lösung. Unter dieser Konzentration ergibt sich keine Gerbung.

Wegen der Langsamkeit dieser Gerbung und der Notwendigkeit sehr konzentrierte Lösungen zu verwenden um sie zu erzeugen, kann man annehmen, daß sie auf Spuren von Formaldehyd zurückzuführen ist, die das Hexamethylentetramin zurückhält. Übrigens färbt die Lösung des Hexamethylentetramins das Schiffsche Reagens leicht.

Andererseits gerbt eine sehr verdünnte Lösung von reinem Formaldehyd, die nur 0,05 % CH_2O enthält, die Gelatine im Laufe von etwa 6 Tagen.

Die Beständigkeit der formolisierten Gelatine in der Wärme. — Wir haben untersucht, ob die formolisierte Gelatine die Beständigkeit einer wahren Verbindung zeigt, wenn man sie auf mäßige Temperaturen erhitzt, oder ob sie leicht ihr Formaldehyd durch die Wärme verliert.

A) *Wirkung des kochenden Wassers.* — 20 g Gelatine wurden während 12 Stunden bei 17° in 1 l Formaldehyd von 10 % eingetaucht, dann unter einem Strom von kaltem Wasser gewaschen, bis man in dem Waschwasser keine Spur von Aldehyd mehr nachweisen konnte. (Reagens von Schiff.)

Die so erhaltene formolisierte Gelatine widersteht dem kochenden Wasser.

Wenn man das Sieden einige Minuten unterhält, so kann man in dem Wasser erhebliche Mengen von Formaldehyd nachweisen.

Wenn man diese Behandlung mit kochendem Wasser erneuert, so findet man, daß sich noch nach 7 Wiederholungen Formaldehyd ausziehen läßt. Die Gesamtheit der Auszüge beträgt ungefähr

3 l Flüssigkeit. Die Gelatine löst sich dann gänzlich in dem heißen Wasser und erstarrt beim Erkalten.

Indem wir das Formaldehyd in der Gesamtmenge des Waschwassers titrierten, fanden wir im Mittel 2,5 g Formaldehyd auf 100 g Gelatine.

B) *Wirkung der trocknen Hitze.* — 20 g Gelatine, formolisiert wie im vorigen Versuch, wurden, nachdem sie vollkommen ausgewaschen waren, durch Alkohol entwässert, und dann im Trockenapparat bei 50—60° getrocknet.

Die so erhaltene Gelatine hat keinen Geruch nach Formaldehyd und widersteht dem kochenden Wasser.

Wir haben das Formaldehyd bestimmt in der ursprünglichen formolisierten Gelatine und dann in derselben Gelatine, nachdem sie auf 110° erhitzt war während 3 bis 48 Stunden.

Nachstehend die Resultate dieser Bestimmungen:

Nr.	Natur der Versuche	Menge des Formaldehyds in 100 g trockner Gelatine
1	Formolisierte Gelatine, ursprünglich	4,1
2	„ „ erhitzt 3 Stunden auf 110°	3,3
3	„ „ „ 12 „ „ 110°	2,88
4	„ „ „ 24 „ „ 110°	1,8
5	„ „ „ „ 110°	1,8

Versuch Nr. 5 zeigte hellgelbe Färbung.

Schlußfolgerungen.

1. Die in Formaldehydlösungen getauchte Gelatine bildet je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Formaldehyd. Die Maximalmenge, die sie zu binden vermag, liegt zwischen 4 und 4,8 g CH_2O auf 100 g trockene Gelatine, was gestattet, die formolisierte Gelatine als eine bestimmte Verbindung zu betrachten.

2. Die Schnelligkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Formaldehydlösungen bis zu einem Gehalt von 10%. Sie wächst nicht merklich mit der Temperatur dieser Lösungen.

3. Das Formaldehyd in Dampfform wird von der Gelatine viel langsamer als in wässeriger Lösung absorbiert, aber die in beiden Fällen absorbierte Maximalmenge ist genau dieselbe.

4. Heißes Wasser zersetzt langsam die formolisierte Gelatine und gestattet durch wiederholte Behandlungen die Gelatine wieder vollständig in Lösung zu bringen.

5. Trockne Hitze entwickelt bei 110^0 nach und nach das Formaldehyd aus der formolisierten Gelatine. Salzsäure von $15\,^0/_0$ scheidet in der Kälte unverändert die Gelatine von dem Formaldehyd.

6. Die formolisierte Gelatine scheint mehr eine bestimmte Additionsverbindung als eine wahre Verbindung zu sein.

Anmerkungen.

1) Bis das Waschwasser ammoniakalisches Silbercitrat nicht mehr reduzierte.

2) Seyewetz und Gibello, Bulletin de la Société Chimique. Bei dem gewöhnlichen Prozeß ist die Flüssigkeit, die das zu titrierende Formaldehyd und Natriumsulfit enthält gegen das Phenolphtaleïn alkalisch, und man fügt titrierte Säure bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns hinzu. In dem Falle, der uns beschäftigt, ist die Flüssigkeit sauer, denn sie enthält außer dem Formaldehyd noch Salzsäure.

(Eingegangen am 6. Januar 1907.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Dr. J. H. Smith & Co., Zürich. Uto-Papier. Die Schicht ist dem Prinzip des Ausbleichverfahrens entsprechend aus drei lichtempfindlichen Farbstoffen (unter Zusatz von Reaktionsbeschleunigern) hergestellt; sie liefert innerhalb relativ kurzer Zeit farbige Lichtbilder.

R. Voigtländers Verlag, Leipzig. Das seinerzeit von uns angezeigte Preisausschreiben der genannten Firma für die photographische Aufnahme freilebender Tiere hat durch die vom Preisgericht (Prof. Dr. Heck-Berlin, Prof. Dr. Eckstein-Eberswalde, C. G. Schillings-Berlin, Dr. W. Pantenius-Leipzig) beschlossene Preisverteilung seine Erledigung gefunden. Die Firma erwirbt auch fernerhin derartige Aufnahmen; desgleichen sollen ebenfalls in den weiteren Jahren Preise verteilt werden.

Dem Direktor der „Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München“, Herrn G. H. Emmerich, wurde der Titel „Professor“ verliehen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 3.

Über das Flammenspektrum des Zinns.

Von Wilhelm von der Seipen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich dank einer gütigen Anregung des Herrn Prof. Dr. Kayser mit dem Flammenspektrum des Zinns, ich sage absichtlich nicht Bandenspektrum des Zinns, da es zweifelhaft erscheint, ob das Spektrum dem Zinn oder seinem Oxyd zuzuschreiben ist.

In der Literatur liegen verschiedene Angaben über das Bandenspektrum des Zinns (?) vor, meist kurz und kaum zur Charakterisierung genügend. So finden wir schon im Jahre 1862 eine derartige Notiz bei W. A. Miller.[1]) Auch Mitscherlich[2]) erwähnt in seiner bekannten Arbeit, daß er es beobachtet hat; eine Zeichnung wie bei seinen sonstigen Beobachtungen unterläßt er aber, da das Spektrum „zu unklar" ist. Eine Zeichnung und Wellenlängen veröffentlicht erst 8 Jahre später, 1871, Salet.[3]) Jedoch faßt er in dieser Arbeit nur die mehr ins Auge fallenden Bandengruppen zwischen 6000 und 4000 A.E. zusammen und gibt deren Lage in etwa an. 3 Jahre später beobachtet dann Lecoq[4]) das gleiche Spektrum in starken Funken von Zinnsalzlösungen. Im Jahre 1882 erscheint dann eine Arbeit von Liveing und Dewar,[5]) denen es gelang, das Bandenspektrum durch den elektrischen Bogen hervorzubringen. Reichlich ein Jahrzehnt vergeht dann noch, ehe eine Photographie veröffentlicht wird. Wir verdanken sie Hartley,[6]) der auch als erster genauere Messungen der einzelnen Bandenköpfe — 47 sind es nach ihm — verzeichnet. Die Genauigkeit seiner Messungen ist jedoch nicht eine derartige, um an ihnen etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten zu verfolgen, abgesehen davon, daß seine Messungen auch nicht vollständig sind, wie sich im Verlauf der Arbeit zeigen wird. Schließlich ist noch eine Photographie des Spektrums zu erwähnen, die von Hagenbach und Konen[7]) herrührt, ohne jedoch von Messungen begleitet zu sein. Durch eine beigegebene Skala ist es

aber möglich, wenigstens die schärfsten Bandenköpfe bis auf ± 1 A.E. festzulegen.

Der vorliegenden Arbeit liegen 2 Photographien zugrunde. Die eine wurde hergestellt an einem kleinen, äußerst lichtstarken Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 0,595 mm des photographischen Films 10 A.E. kommen. Das Licht der Lichtquelle wurde mit Hilfe einer Quarzlinse auf den Spalt geworfen. Zur Herstellung der zweiten Aufnahme diente ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 3,91 mm der Platte 10 A.E. kommen. Die Aufstellung dieses Gitters ist die von Abney zuerst angegebene, bei der Gitter und Kamera auf einem Kreise diametral gegenüber feststehen, während der Spalt auf der einen Hälfte dieses Kreises, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, beweglich ist.[8]) Bei dem ersten erwähnten Gitter ist dagegen alles fest und dieses ständig justiert für den Teil des Spektrums, der von den Natriumlinien aus nach den kurzen Wellen geht. Die Aufnahmen wurden bei dem kleinen Gitter auf Schleußnerfilms, bei dem großen auf Schleußnerplatten größter Empfindlichkeit gemacht und mit Glycin entwickelt. An dem großen Gitter wurde nur der Teil des Spektrums zwischen 3400 und 4400 A.E. photographiert, da hier die stärksten Banden bezw. der am besten photographierbare Teil des Spektrums liegt und es nur auf eine intensive, gut dispergierte Bande ankam.

Als Lichtquelle diente ein Leuchtgassauerstoffgebläse, in das entweder metallisches pulverisiertes Zinn oder ein Zinnderivat gebracht wurde. Die dazu benutzten Methoden sind verschiedenartig Entweder wird bei allen derartigen Untersuchungen die Substanz in das Gebläse gestreut, oder es werden kleine Röhrchen aus Filtrierpapier mit der Substanz gefüllt und langsam je nach dem Verbrauch in die Flamme geschoben, oder schließlich man rührt von einem Salz einen dicken wässerigen Brei an und bringt diesen mit einem dünnen Holzkohlestäbchen in die Flamme. Nach mannigfachen Versuchen erwies sich als am bequemsten und lichtstärksten die zweite Methode. Benutzt wurde Zinndioxyd, sogenannte reine Zinnasche, wie sie im Handel käuflich ist. Es erwies sich am günstigsten, wenn man Papierröhrchen von etwa 1 cm Durchmesser benutzt und diese da in das Gebläse hält, wo sich der blaue Lichtkegel befindet. Die Länge der Gebläseflamme betrug etwa 10 cm, ihre Färbung

war im Innern bläulich, während der äußere Flammenmantel hell weiß erschien. Die Flamme war horizontal gestellt, so daß man leicht die Röhrchen mit dem Zinndioxyd an die erwähnte Stelle bringen und sie mittels eines Zahngetriebes sehr gut an derselben Stelle halten und event. nachschieben konnte. Mit dieser Justierung der Flamme war außerdem der Vorteil verknüpft, daß das Licht der ganzen Flamme und nicht nur eines Teiles ausgenutzt wurde, wodurch die Expositionszeit naturgemäß herabgesetzt wurde. Die angestellten Versuche ergaben im übrigen, daß es es vollkommen gleichgültig ist, ob man metallisches Zinn, Zinndioxyd oder Zinnchlorat in die Flamme bringt; immer war das Ergebnis der Photographie dasselbe. Auch machte sich bei keinem der Präparate ein kontinuierlicher Untergrund besonders störend bemerkbar. Nur etwa bei 5000 A.E. zeigt sich bei allen drei Präparaten ein kontinuierlicher Grund, der jedoch nur geringe Ausdehnung besitzt. Auf allen Photographien treten naturgemäß infolge des benutzten Filtrierpapiers die Natriumlinien auf. Von den Spektren der Gebläseflamme machten sich nur die Wasserdampfbanden störend bemerkbar, so daß die Messung der dort liegenden Bandenköpfe, d. h. von $\lambda = 3203$ an einige Schwierigkeit bereitete. Von den sogenannten Flammenlinien des Zinns, mit denen sich besonders Watteville[9]) beschäftigt hat, kann man auf allen Photographien nur die Linien mit den Wellenlängen 3801,16 und 4524,92 bemerken.

Die Expositionszeit war naturgemäß bei den verschiedenen Gittern von veränderlicher Dauer. An dem kleinen Gitter waren $2^1/_2$ bis 3 Stunden nötig, um einen brauchbaren Film zu erhalten, trotzdem die Lichtstärke des Gitters über das Durchschnittsmaß hinausgeht und die Flamme immerhin ein verhältnismäßig helles Licht ausstrahlt. Doch scheint letzteres mehr durch die im Gelb und Rot gelegenen starken Banden, die Salet, wie ich oben erwähnte, gruppenweise angibt, bedingt zu sein. Einer Untersuchung dieses Teiles des Spektrums glaubte ich mich nicht unterziehen zu müssen, da bei der bekannten Unempfindlichkeit der Platten für lange Wellen selbst bei Sensibilisierung sicherlich sehr lange Expositionszeiten erforderlich sind und mir ein etwaiger Erfolg die aufgewandte Arbeit nicht aufwiegen zu können schien. An dem großen Gitter waren sogar 6 Stunden erforderlich, um eine in etwa den Anforderungen genügende Platte zu erhalten. Zum Vergleiche sei mitgeteilt, daß ich das Licht des Eisenbogens an letzterem Gitter nur 5 Sekunden exponieren durfte, falls beide Spektren annähernd

gleich ausfallen sollten. Ein Versuch an dem anderen großen Gitter des Instituts — 5,5 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch. — der ausgeführt wurde, um eine größere Dispersion zu erlangen, mißlang daher denn auch vollkommen trotz 19stündiger Expositionsdauer, da schon das Licht des Eisenbogens an diesem Gitter 50 Sekunden erforderte.

Bemerkt sei, daß das Licht des Eisenbogens jedesmal mit photographiert wurde, um geeignete Normalen für die Messung zu erhalten, und zwar wurde dazu bei dem großen Gitter durch geeignete Blenden ein Teil der Platte, bei dem kleinen Gitter die Hälfte des Spaltes mit Stanniol abgeblendet, wobei der Spalt nicht berührt zu werden brauchte. Zum Heraussuchen der einzelnen Normalen diente der Eisenatlas von Kayser und Runge[10]); die Wellenlängen wurden den Tabellen von Kayser[11]) entnommen; da diese aber nur bis 4500 A.E. reichen, so wurde von da ab der Rowlandsche Sonnenatlas[12]) benutzt.

Die Messungen wurden auf der Teilmaschine des Bonner Instituts vorgenommen. Diese ist von Woltz in Bonn nach Angaben von Prof. Kayser gebaut worden und besitzt eine Schraubenganghöhe von 0,33 mm, von der sie noch Tausendstel abzulesen gestattet. Die Teilmaschine ist im Handbuch der Spektroskopie von Kayser[13]) ausführlich beschrieben, so daß ich hier auf ihren Bau nicht näher einzugehen brauche. Die Messungen geschahen in der im hiesigen Institut üblichen Weise, auf deren genaue Beschreibung ich hier verzichten kann[14]). Ich will nur bemerken, daß jede Messung das Mittel aus vier Ablesungen ist, die bei je zweimaligem Hin- und Rückgang der Schraube gemacht wurden. Im ganzen wurden bei Film und Platte je 2 solcher Messungen gemacht, nur bei den ganz schwachen und unscharfen Bandenköpfen wurde zum Teil eine dritte und vierte Messung zur Kontrolle gemacht.

In der ersten Tabelle gebe ich die Wellenlängen der Bandenköpfe nur bis auf die A.E. an. Ich habe zwar in meinen Messungen eine Genauigkeit von $\pm$ 0,1 A.E. zu verzeichnen, habe jedoch geglaubt, die Zehntel weglassen zu müssen, da der Fehler sicherlich nur bei den ganz scharfen Bandenköpfen absolut $\pm$ 0,1 A.E. beträgt, bei den anderen dagegen Fehler von 1 bis 2 A.E. vorkommen können. Das rührt daher, daß ich einzelne der Bandenköpfe unter dem Mikroskop, welches 10fache Vergrößerung bewirkte, überhaupt nicht erkennen konnte. Ich mußte mir daher, wollte ich auf ihre Messung nicht überhaupt ganz verzichten, die scheinbare Lage der

Köpfe — auch da nur subjektive Auffassung — durch feine Nadelstiche unter der Lupe bezeichnen und auf diese einstellen. Die Messungen der Bandenlinien in den späteren Tabellen besitzen nur einen Fehler von $\pm$ 0,01 A.E.; doch können auch hier an den vereinzelten weniger klaren Stellen, die durch enges Aneinanderliegen oder gar Zusammenfallen zweier oder mehr Linien hervorgerufen werden, Fehler vom doppelten Betrage vorkommen. Bemerkt sei noch, daß der Filmstreifen zwischen Glasplatten eingeklemmt war, um Fehler, die durch Verbiegen usw. beim Messen entstehen konnten, zu vermeiden.

Die Hartleyschen Messungen, die ich in der folgenden Tabelle mit anführe, zeigen mit meinen Messungen eine größere, jedoch fast durchweg konstante Differenz. Zu erklären wird sie wohl zunächst dadurch sein, daß Hartley die alten Angströmschen Normalen benutzt hat, dann aber auch durch die größere Genauigkeit meiner Messungen. Eine Ausmessung der schärferen Bandenköpfe auf der oben erwähnten Photographie von Hagenbach und Konen mittels der Lupe ergab eine vollkommene Übereinstimmung mit meinen Messungen in den A.E. Außer den Wellenlängen der Bandenköpfe gebe ich in Tabelle 1 noch die dazu gehörigen Schwingungszahlen und zwar vierstellig. Sie bedeuten demnach die Zahl der Schwingungen, die das Licht der jeweiligen Wellenlänge macht, wenn es sich um 1 mm fortpflanzt. Die angegebenen Banden sind nach Rot abschattiert.

Tabelle 1.

Hartley λ	von der Seipen λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen	Hartley λ	von der Seipen λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen
3068,6	3064	3064	Hartley mißt		3494	2862	
3095	3090	3236	noch 3 Banden			2847?	ergänzt: siehe
	3122	3204	mit kürzeren	3547	3542	2823	[Text
	3147	3178	Wellenlängen,		3568	2802	
3179	3174	3150	die ich jedoch	3590	3586	2789	
3206	3203	3122	auf meinen		3596	2781	
3234,5	3230	3096	Films wohl	3618	3615	2767	
3268	3262	3065	wegen zu			2744?	ergänzt
3298,5	3292	3038	kurzer Ex-		3671	2724	
3329,5	3324	3009	position nicht	3696	3691	2709	
	3354	2982	erkennen		3704	2700	
3394	3388	2952	konnte.	3727	3722	2687	
	3407	2935		3761	3753	2665	
3421	3416	2927		3787	3779	2646	
3451	3445	2903		3810	3803	2630	
3490	3485	2870		3827	3819	2719	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Hartley λ	von der Seipen λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen	Hartley λ	von der Seipen λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen
3841	3834	2609		4305	4302	2325	
3871	3864	2588				2317?	ergänzt
3907	3900	2564		4347	4348	2300	
	3920	2551			4358	2295	
	3937	2540		4369	4366	2290	
3955	3948	2533			4387	2279	
	3952	2530			4412	2267	
3981	3985	2510			4428	2258	
4033	4027	2483		4454	4453	2246	
	4046	2471		4456	4470	2237	
	4069	2458		4505,5	4499	2223	
	4075	2454	4083—4077,		4511	2217	
4089	4079	2451	[Salet	4532	4525	2210	
4119	4112	2432			4542	2202	
4128	4122	2426		4557	4570	2189	
	4162	2403			4592	2178	4605—4595,
	4173	2396		4609	4614	2167	[Salet
	4206	2378		4656	4635	2158	
	4212	2374		4668	4663	2145	
4221,5	4218	2371			4706	2125	
4243	4243	2356	4244—4236,		4730	2114	
4265	4262	2346	[Salet		4766	2098	

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, habe ich etwa ein Drittel der Bandenköpfe mehr gemessen als Hartley. Der Grund dafür wird wohl darin zu finden sein, daß Hartley, wenigstens nach der Reproduktion zu urteilen, eine bedeutend stärker exponierte Platte gemessen hat, so daß die schwächeren Banden durch Überexposition unsichtbar geworden sind. Eine Auflösung der Banden ist nur zum Teil zu erkennen, im allgemeinen zeigen sich die Banden als kontinuierliche Bänder von abnehmender Intensität. Der Anfang einer neuen Bande ist oft nur durch ein Anschwellen der Intensität zu erkennen. Ist daher die Bande besonders schwach, so ist an eine Festlegung der Bandenköpfe auch nur bis auf wenige A.E. genau nicht zu denken, ja man kann sogar im Zweifel sein, ob sich an der betreffenden Stelle eine Kante befindet. Ich habe daher nur solche Bandenköpfe zu messen gesucht, von denen ich sicher zu sein glaube, daß es wirklich solche sind. Es ist daher sehr wohl möglich, daß auch ich noch die ein oder andere Bande bei meinen Messungen ausgelassen habe. Die Ergänzung meiner Messungen durch weitere Bandenköpfe wird sogar erforderlich, um die in der folgenden Tabelle 2 aufgestellten Gesetzmäßigkeiten zu vervollständigen. Ich habe die Bandenköpfe dem Gang der Gesetzmäßig-

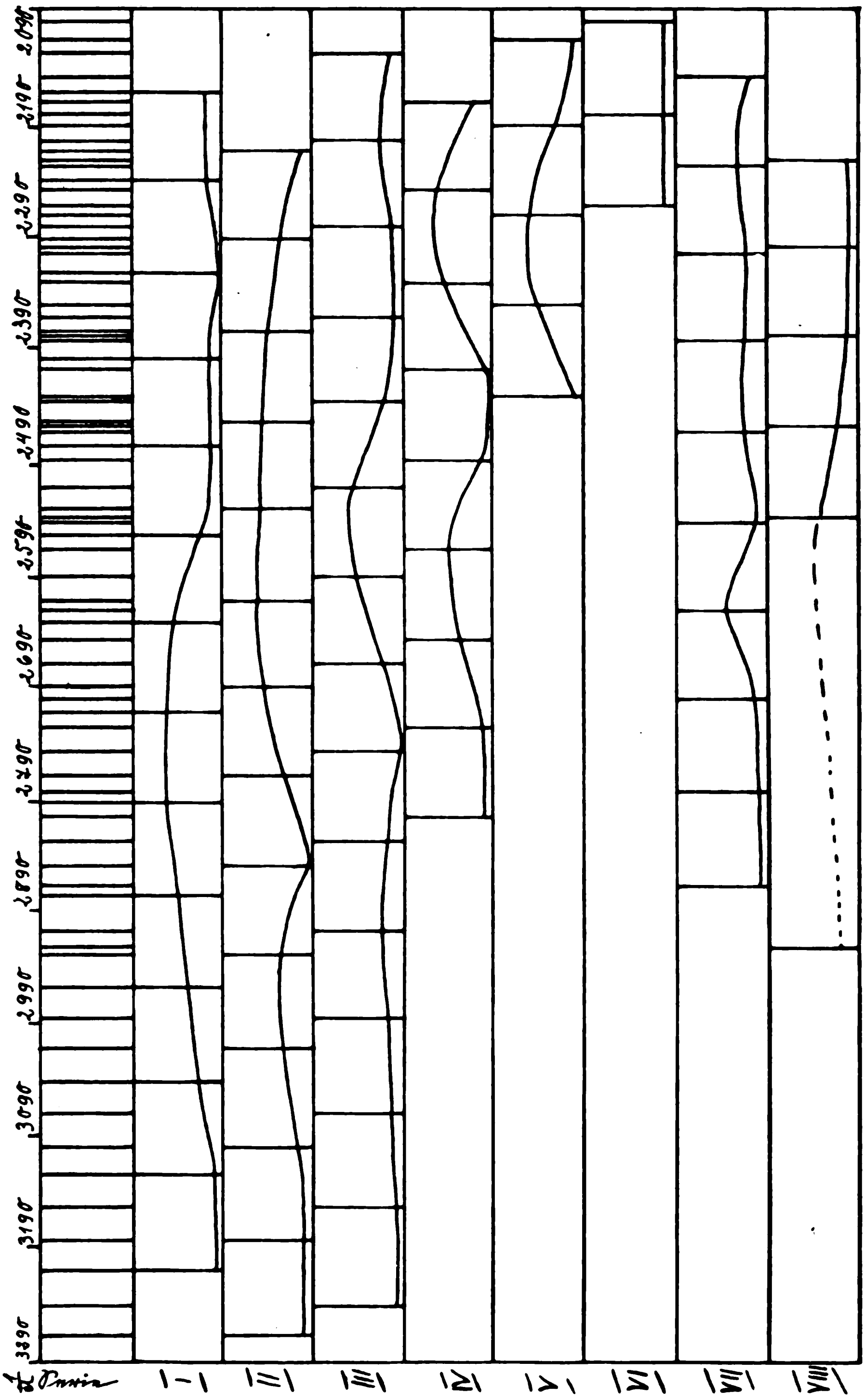
keit nach ergänzt, der Übersicht halber auch schon der vorigen Tabelle hinzugefügt und zur Kennzeichnung mit einem Fragezeichen versehen. Nur bei einer der in Tabelle 2 aufgestellten Serien, bei der eine Reihe Bandenköpfe hintereinander zu fehlen scheinen, habe ich von einer Ergänzung absehen zu müssen geglaubt.

Die Gesetzmäßigkeiten selbst lassen sich fast ohne weiteres bemerken. So lassen z. B. die Kanten mit den Schwingungszahlen 2789, 2709, 2630, 2551 ihrer Schärfe, Intensität, Abschattierung usw. nach sofort schließen, daß ein Zusammenhang zwischen ihnen besteht. Von diesen Kanten aus kommt man dann verhältnismäßig leicht zur Aufstellung der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2.

Serie II	Serie III	Serie V	Serie VI	Serie IV	Serie I	Serie VII	Serie VIII
3264	3236				3204		
86	**86**				**82**		
3178	3150				3122		
82	**85**				**84**		
3096	3065				3038		
87	**83**				**86**		
3009	2982				2952		2935
82	**79**				**82**		↓
2927	2903				2870	2862	
80	**80**				**81**	**81**	
2847?	2823			2802	2789	2781	
80	**79**			**78**	**80**	**81**	[5×80]+2
2767	2744?			2724	2709	2700	↑
80	**79**			**78**	**79**	**81**	
2687	2665			2646	2630	2619	
78	**77**			**82**	**79**	**79**	
2609	2588			2564	2551	2540	2533
79	**78**			**81**	**80**	**82**	**79**
2530	2510			2483	2471	2458	2454
79	**78**			**80**	**75**	**80**	**80**
2451	2432	2426		2403	2396	2378	2374
80	**76**	**80**		**78**	**79**	**78**	**79**
2371	2356	2346		2325	2317?	2300	2295
81	**77**	**79**		**79**	**80**	**77**	**78**
2290	2279	2267	2258	2246	2237	2223	2217
80	**77**	**78**	**80**	**79**	**79**	**78**	
2210	2202	2189	2178	2167	2158	2145	
	77	**75**	**80**				
	2125	2114	2098				

Tabelle 3.


2090
2190
2290
2390
2490
2590
2690
2790
2890
2990
3090
3190
3390
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII

Die Serien der Tabelle 2 habe ich nach der Intensität der in ihnen enthaltenden Banden numeriert. In Tabelle 3 gebe ich zunächst eine Zeichnung des ganzen Spektrums in etwa zweifacher Vergrößerung gegenüber der Photographie. Darunter sind die einzelnen Serien in der durch die Numerierung gegebenen Reihenfolge herausgezogen. Dadurch gibt die Tabelle 3 ein recht klares und anschauliches Bild von der überaus gesetzmäßigen Lagerung der einzelnen Bandenköpfe. Ersichtlich ist auch, daß sich die Kanten der Serien untereinander zu kleinen Bandengruppen vereinigen ließen. Es bedarf das kaum der Erwähnung, da es sich aus dem Zusammenhange des Vorhergehenden notwendigerweise ergeben muß und daher die Kenntnis der Struktur nicht weiter fördert. Ob es richtig ist, die Kante mit der Schwingungszahl 2935, die zunächst in der Luft schwebt, der Serie VIII anzugliedern, darüber gibt die Tabelle 3 unmittelbar keinen Aufschluß. Die Berechtigung dazu scheint mir jedoch ohne weiteres aus Tabelle 2 hervorzugehen, da einerseits die Differenz zwischen ihr und der zu Serie VIII gehörigen Kante mit der Schwingungszahl 2533 : $[5 \times 80] + 2$ dafür spricht, anderseits ihre Stellung in der Tabelle 2 auch wohlbegründet ist, wenn man die Querreihen berücksichtigt.

Vergleicht man die Resultate des Vorhergehenden mit dem obenerwähnten dritten Gesetz von Deslandres, so kommt man zu der Ansicht, daß zweifellos in diesem Gesetz ein wahrer Kern steckt. Es sind Bandengruppen vorhanden. Ihre einzelnen Kanten lassen sich zu durchgehenden Serien zusammenfassen; die einzelnen Serien sind einander nahezu gleich. Nur eins scheint fraglich, ob das Gesetz der arithmetischen Reihe vorliegt. Den Anschein der Möglichkeit hat es, sicher entscheiden läßt es sich bei der vorhandenen Dispersion und Genauigkeit nicht.

Ich komme jetzt zur Untersuchung der Struktur einer Bande in sich und damit zur Prüfung der beiden ersten Gesetze von Deslandres. Für die Untersuchung habe ich mir die Bande gewählt, die ihren Kopf bei $\lambda = 3691{,}223$ hat, da sie am deutlichsten die Gesetzmäßigkeiten zeigt, die auch bei anderen Banden vorzuherrschen scheinen, und da ferner die Klarheit ihrer Struktur am wenigsten durch Überlagerung benachbarter Banden beeinträchtigt erscheint. Außerdem ist sie auch eine der intensivsten Banden und ihr Kopf scharf begrenzt. Ich gebe zunächst in der folgenden Tabelle 4 die Messungen usw. wieder.

Tabelle 4.

Ordnungs-zahl	λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	1. Diff.	2. Diff.	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz zwischen $\frac{1}{\lambda}$ gemessen und $\frac{1}{\lambda}$ berechnet
	3691,22	2709,13			2709,13	0,00
9	58	8,87			8,85	0,02
11	79	71			71	0,00
12	92	62	0,09		63	− 0,01
19	92,95	7,86			7,87	− 0,01
20	93,12	74	0,12		73	0,01
21	30	61	0,13	+ 0,01	59	0,02
22	49	47	0,14	+ 0,01	44	0,03
31	95,82	5,76			5,77	− 0,01
32	96,11	55	0,21		55	0,00
33	44	31	0,24	+ 0,03	32	− 0,01
34	75	08	0,23	− 0,01	08	0,00
35	97,08	4,84	0,24	+ 0,01	4,84	0,00
36	42	59	0,25	+ 0,01	59	0,00
37	76	34	0,25	0,00	34	0,00
38	98,11	08	0,26	+ 0,01	08	0,00
39	46	3,82	0,26	0,00	3,81	0,01
40	83	56	0,26	0,00	53	0,03
41	99,21	28	0,28	+ 0,02	25	0,03
42	59	00	0,28	0,00	2,96	0,04
43	97	2,72	0,28	0,00	66	0,06
44	2700,36	44	0,28	0,00	35	0,09
45	75	15	0,29	+ 0,01	04	0,11
46	1,18	1,84	0,31	+ 0,02	1,72	0,12
47	62	52	0,32	+ 0,01	40	0,12
48	2,08	18	0,34	+ 0,02	07	0,11
49	56	0,83	0,35	+ 0,01	0,73	0,10
50	3,04	48	0,35	0,00	38	0,10
51	52	13	0,35	0,00	03	0,10
52	99	2699,79	0,34	− 0,01	2699,67	0,12
53	4,48	43	0,36	0,02	30	0,13
54	5,01	05	0,38	0,02	8,93	0,12
55	53	8,67	0,38	0,00	8,54	0,13
56	6,06	28	0,39	0,01	8,15	0,13
57	60	7,89	0,39	0,00	7,76	0,13
58	7,15	49	0,40	0,01	36	0,13
59	71	08	0,41	0,01	6,95	0,13
60	8,28	6,67	0,41	0,00	53	0,14
61	86	25	0,42	0,01	11	0,14
62	9,45	5,82	0,43	0,01	5,68	0,14
63	10,05	38	0,44	0,01	24	0,14
64	66	4,94	0,44	0,00	4,79	0,15
65	11,28	49	0,45	0,01	34	0,15
66	94	01	0,48	0,03	88	0,13
67	12,59	3,54	0,47	− 0,01	3,42	0,12
68	13,23	07	0,47	0,00	2,95	0,12
69	90	2,59	0,48	0,01	47	0,12
70	14,59	2,09	0,50	0,02	1,98	0,11
71	15,28	1,59	0,50	0,00	49	0,10
72	98	08	0,51	0,01	0,99	0,09
73	16,71	0,55	0,53	0,02	48	0,07
74	17,46	01	0,54	0,01	89,96	0,05
75	18,21	89,47	0,54	0,00	44	0,03
76	18,95	88,93	0,54	0,00	88,91	0,02

In der vorstehenden Tabelle habe ich die Linien der Hauptserie der angedeuteten Bande angegeben. Betrachtet man nämlich die Bande, so übersieht man sofort, daß eine Hauptserie von Linien vorhanden ist, die sich vor allen anderen Serien durch die Größe der Intensität ihrer Linien auszeichnet. Außer ihr erkennt man deutlich noch 2 bezw. 3 weitere Serien, und zwar schiebt sich zunächst immer je eine Linie zwischen zwei Linien der Hauptserie ein, dann je zwei Linien, schließlich je drei Linien. Weiter ist der Verlauf nicht mehr ganz sicher erkennbar. Ich habe die Hauptserie nur soweit gemessen, wie ich ihre Linien mit Bestimmtheit identifizieren konnte. Das Aussehen der Bande ist etwa das folgende: Gleich hinter dem Kopf der Bande liegt ein koutinuierlicher Streifen, dann ist eine Linie zu erkennen, an die sich eine Reihe anderer dicht anschmiegen, so daß diese nicht meßbar sind. Darauf sind wieder zwei Linien meßbar; nach kurzem kontinuierlichen Zwischenraum sind dann weitere Linien meßbar; wieder setzt ein kontinuierlicher Grund ein, von dem man erkennt, daß er durch eng aneinander liegende, jedoch nicht zu messende Linien gebildet wird und nun beginnt ein längeres Stück der Bande, das verhältnismäßig gut zu messen ist. Nur einmal tritt in ihm eine weniger klare Stelle mit kontinuierlichem Grunde auf, nämlich da, wo die Bande $\lambda = 3704$ einsetzt, jedoch ist die Hauptserie auch hier noch gut zu verfolgen. Betrachtet man sich nun die Messungen mit Rücksicht auf das erste Gesetz von Deslandres, so sieht man, daß die zweiten Differenzen nicht ganz konstant sind, wie es das Gesetz verlangt, immerhin aber annähernd konstant. Man könnte nun die Inkonstanz Messungsfehlern zuschreiben. Das ist sicherlich auch zu einem Teile der Fall, einen sicheren Schluß darüber würden erst Messungen zulassen, die unter Benutzung einer größeren Dispersion gemacht und dann etwa bis auf die Tausendstel oder Zehntausendstel einer A.E. angegeben würden. Bequemer und einfacher läßt sich der Nachweis dafür, daß nicht Messungsfehler in der Hauptsache die Inkonstanz verursachen, unter Benutzung der Spalten 6 und 7 in Tabelle 4 führen.

Die mathematische Formulierung des ersten Gesetzes von Deslandres lautet bekanntlich:

$$\frac{1}{\lambda_n} = a + b n^2 .$$

Zur Berechnung der Konstanten a, b und n sind verschiedene Wege möglich. Entweder man nimmt drei bekannte Schwingungs-

zahlen und hat dann drei Gleichungen mit drei Unbekannten oder man geht schrittweise vor. $2b$ ist nämlich gleich der zweiten Differenz; nimmt man daher das Mittel aus sämtlichen zweiten Differenzen, so ist $2b$ ohne weiteres gegeben. Daraus läßt sich dann mittels zweier bekannter Schwingungszahlen n, die Ordnungszahl der betreffenden Linien finden und schließlich auch a. Man übersieht, daß a der Kopf der betreffenden Serie sein muß. Dabei ist nicht nötig, daß die Serienköpfe auch sämtlich mit dem Kopf der Bande zusammenfallen müssen, wenngleich dies bei Hauptserien wohl meistens der Fall ist. Die zweite der angegebenen Berechnungsmethoden halte ich für weniger gut und richtig. Sie wird abgesehen von Zufällen immer zu falschen Resultaten führen, wenn das erste Deslandresche Gesetz nicht gilt, und daher nicht dazu dienen können, ein richtiges Bild von dem Verlauf der Serie zu erhalten. Ich habe daher die erste Methode zur Berechnung der Konstanten benutzt, und mit Benutzung der Schwingungszahlen 2704,84; 2704,59; 2704,34 gefunden: $b = 0{,}0035$ und $a = 2709{,}13$, $n = 35$; 36; 37. Es fällt also hier Banden- und Serienkopf genau zusammen: Die gefundenen Ordnungszahlen stehen in Spalte 1 der Tabelle 4. Spalte 6 der Tabelle 4 bringt die Schwingungszahlen der einzelnen Linien, wie sie sich ergeben bei Benutzung der obigen Formel und der angegebenen Konstanten. Die Spalte 7 gibt die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten der Schwingungszahlen der einzelnen Linien. Es zeigt sich, daß etwa bis zur 40. Linie die Übereinstimmung eine vorzügliche ist, von da ab tritt aber ein Gang in der Differenz auf, der sicherlich von Messungsfehlern nicht hervorgerufen sein kann, die Formel von Deslandres gibt daher die Gesetzmäßigkeit nicht richtig wieder. Mithin ist die Annahme, die zweiten Differenzen seien konstant, eine falsche. Welches Bild erhalten wir nun vom Verlaufe der zweiten Differenz? Zunächst nimmt sie langsam zu, erreicht bei der 64. Linie ein Maximum und beginnt von der 65. Linie an wieder zu fallen, und zwar erfolgt die Abnahme relativ schneller wie die Zunahme. Wir haben hier also eine Tatsache, die sehr zugunsten der Hypothese von Thiele spricht. Ob sich auch ein Bandenschwanz nachweisen läßt, das mag dahingestellt bleiben. Bei der verhältnismäßig großen Kompliziertheit und Lichtschwäche des Spektrums wird es jedenfalls große Schwierigkeiten bereiten. Wenn so auch das erste Gesetz von Deslandres zweifellos nicht unbedingt gültig ist, so wäre doch immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß das zweite Gesetz richtig ist.

Zu seiner Prüfung bedarf es daher weiterer Serien. Die beiden folgenden Tabellen 5 und 6 sollen daher die Messungen der beiden anderen Serien bringen, wenigstens soweit ich sie verfolgen konnte.

Tabelle 5, Serie 1.

Ordnungszahl	λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	1. Diff.	2. Diff.	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz zwischen $\frac{1}{\lambda}$ gemessen und $\frac{1}{\lambda}$ berechnet
52	3705,68	2698,56			2698,53	0,03
53	6,24	15	0,41		15	0,00
54	79	7,75	0,40	− 0,01	7,75	0,00
55	7,33	36	0,39	− 0,01	36	0,00
56	89	6,95	0,41	+ 0,02	6,95	0,00
57	8,46	54	0,41	0,00	54	0,00
58	9,06	10	0,44	+ 0,03	11	− 0,01
59	65	5,67	0,43	− 0,01	5,69	− 0,02
60	10,23	25	0,42	− 0,01	25	0,00
61	84	4,81	0,44	+ 0,02	4,81	0,00
62	11,45	36	0,45	+ 0,01	36	0,00
63	12,10	3,89	0,47	+ 0,02	3,90	− 0,01
64	69	46	0,43	− 0,04	44	+ 0,02
65	13,36	2,98	0,48	+ 0,05	2,97	+ 0,01
66	14,02	50	0,48	0,00	49	+ 0,01
67	70	01	0,49	+ 0,01	00	+ 0,01
68	15,38	1,51	0,50	+ 0,01	1,51	0,00
69	16,08	00	0,51	+ 0,01	00	0,00

Die Linien der in den Tabellen 5 und 6 verzeichneten Serien ordnen sich in dem gemessenen Teile so ein, daß immer je eine Linie einer jeden Serie zwischen zwei Linien der Hauptserie liegt. Die Reihenfolge ist also immer: Hauptserie, Serie 1, Serie 2. Betrachtet man sich in den beiden Tabellen 6 und 7 die zweiten Differenzen, so erkennt man, daß sie noch weniger konstant sind wie in der Tabelle 4 der Hauptserie, und man ist noch mehr geneigt, die Schwankungen Messungsfehlern zuzuschreiben. Das könnte hier, da die Serien bei weitem schwieriger zu messen sind wie die Hauptserie infolge mangelnder Intensität, sicherlich eher der Fall sein. Greift man, um sich ein klares Bild zu verschaffen, auch hier wieder zu dem Hilfsmittel der Berechnung, so ergibt sich zunächst, daß auch hier die Schwankung der zweiten Differenz eine Folge davon ist, daß die Angabe der Schwingungszahlen bis auf die Hundertstel einer A.E. bei weitem nicht genügt. Teils natürlich sind auch Messungsfehler die Ursache. Für die Berechnung benutzt ist wieder jene mathematische Formulierung des ersten Gesetzes

Tabelle 6, Serie 2.

Ordnungszahl	λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	1. Diff.	2. Diff.	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz zwischen $\frac{1}{\lambda}$ gemessen und $\frac{1}{\lambda}$ berechnet
58	3705,88	2698,41			2698,43	− 0,02
59	6,42	02	0,39		03	− 0,01
60	96	7,63	0,39	0,00	7,63	0,00
61	7,54	21	0,42	+ 0,03	23	− 0,02
62	8,09	6,81	0,40	− 0,02	6,81	0,00
63	66	39	0,42	+ 0,02	39	0,00
64	9,26	5,96	0,43	+ 0,01	5,97	− 0,01
65	85	53	0,43	0,00	53	0,00
66	10,45	09	0,44	+ 0,01	09	0,00
67	11,06	4,65	0,44	0,00	4,65	0,00
68	69	19	0,46	+ 0,02	19	0,00
69	12,32	3,73	0,46	0,00	3,73	0,00
70	96	27	0,46	0,00	27	0,00
71	13,62	2,79	0,48	+ 0,02	2,79	0,00
72	14,30	30	0,49	+ 0,01	31	− 0,01
73	99	1,80	0,50	+ 0,01	82	− 0,02
74	15,68	30	0,50	0,00	1,33	− 0,03
75	16,38	0,79	0,51	+ 0,01	0,83	− 0,04
76	17,09	28	0,51	0,00	32	− 0,04

von Deslandres. a, b und n sind für Tabelle 5 aus den Linien mit den Schwingungszahlen 2696,95, 2694,81, 2694,36 berechnet worden, für Tabelle 6 aus den Linien mit den Schwingungszahlen 2697,63, 2695,53, 2695,09. Es ergeben sich dabei die in den Tabellen verzeichneten Ordnungszahlen und für Tabelle 5 $a =$ 2708,42, $b = 0{,}003658$, für Tabelle 6 $a = 2709{,}73$, $b = 0{,}00336$. Infolge der Wahl der angegebenen Schwingungszahlen zur Berechnung der Konstanten ist die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte eine gute. Das läßt jedoch nur den Schluß zu, daß die Änderung der zweiten Differenz nur gering von Linie zu Linie ist. Das ergab sich ja auch aus Tabelle 5, wo die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Schwingungszahlen immer für längere Stücke die gleiche ist. Daß auch hier die Gültigkeit des ersten Gesetzes von Deslandres nur eine annähernde ist, geht wohl aus dem Schluß der Tabelle 6 hervor. Die dort auftretende Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten ist zu regelmäßig, als daß sie durch Messungsfehler bedingt sein könnte.

Fragt man sich nun, wie weit das zweite Gesetz von Deslandres Anspruch darauf erheben kann, richtig zu sein. Nach ihm

soll es möglich sein, die einzelnen Serien zur Deckung zu bringen, wenn man sie sich etwa als starre Gefüge denkt. Das ist aber nur möglich, wenn die zweiten Differenzen konstant oder aber die Änderung dieser Differenz bei allen Serien eine analoge ist, so daß also zwischen entsprechenden Linien dieselbe erste Differenz sein muß. Die erste Möglichkeit scheidet aus, da das Gegenteil erwiesen erscheint, die zweite ebenfalls, da auch ihr Gegenteil aus den Tabellen hervorgeht. Daß wir es aber in dem zweiten Gesetze von Deslandres auch mit einem Gesetze zu tun haben, das der Wirklichkeit nahe kommt, scheint mir aus den berechneten Werten für b hervorzugehen. Zu bemerken bleibt noch, daß alle drei Serien verschiedene Köpfe haben, nämlich: 2709,13, 2708,42 und 2709,73. Es ist das eine auch bei anderen Bandenspektren wiederholt festgestellte Tatsache. Immerhin bleibt es merkwürdig, daß der Kopf der Hauptserie mit dem Kopf der Bande genau zusammenfällt, während der Kopf der ersten Serie in das Gebiet der Hauptserie, der der zweiten Serie aber sogar vor den Kopf der Hauptserie fällt. Einmal auf diese letztere Tatsache aufmerksam gemacht, gelang es sogar, den Kopf der zweiten Serie zu messen. Es machen sich nämlich vor dem eigentlichen Kopf der Bande noch zwei weitere äußerst schwache Köpfe bemerkbar, die ich mir zunächst nicht erklären konnte. Die dafür gefundenen Schwingungszahlen sind: 2709,97 und 2709,60. Ich glaube nun zu der Annahme berechtigt zu sein, daß der mit 2709,60 gemessene und mit 2709,73 berechnete Kopf identisch ist, namentlich mit Rücksicht darauf, daß die Berechnung infolge der nur angenäherten Gültigkeit des ersten Gesetzes von Deslandres nicht ganz richtig und zwar zu groß ausgefallen ist. Der andere gemessene Kopf gehört dann vielleicht zu einer anderen Serie, die in ihrem anfänglichen Verlaufe zu schwach ist, um gemessen zu werden, und erst später, wie oben erwähnt, sich als dritte Serie zwischen die Hauptserie einzuschieben scheint.

Im Anschluß an diese beiden Tabellen möchte ich noch eine Tabelle 7 mit einigen Linien angeben, über deren Stellung ich mir zunächst im Unklaren war. (Siehe nächste Seite.)

Die Linien sind äußerst schwach und daher schwer zu messen. Die Berechnung ist vorgenommen mit den Konstanten der Serie 1: $a = 2708{,}42$ und $b = 0{,}003658$. Auf Grund dieser Berechnung glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, daß wir es hier mit Linien der Serie 1 zu tun haben. Der ganze Gang der Differenz spricht dafür; es erscheint ausgeschlossen, daß dieser Gang in der

Differenz der gemessenen und berechneten Werte Messungsfehlern zuzuschreiben ist.

Tabelle 7.

Ordnungszahl	λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	1. Diff.	2. Diff.	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz zwischen $\frac{1}{\lambda}$ gemessen und $\frac{1}{\lambda}$ berechnet
31	3696,92	2704,97			2704,91	+ 0,06
32	7,24	72	0,25		68	0,04
33	59	46	0,26	+ 0,01	44	0,02
34	92	22	0,24	− 0,02	19	0,03
35	8,28	3,96	0,26	+ 0,02	3,94	0,02
36	65	69	0,27	+ 0,01	68	0,01

Ich möchte nun noch der Arbeit eine Tabelle anschließen, aus der der Intensitätsverlauf innerhalb der einzelnen Serien von Bandenköpfen zu ersehen ist. Mit Deslandres war man bislang der Ansicht, daß diese Serien den Linienserien auch insofern analog seien, als in ihnen ein ständiger Intensitätsabfall stattfinde. Erst in einer ganz neuen Arbeit von Olmsted[15]) wird, soviel mir bekannt, zum ersten Male darauf hingewiesen, daß dem in Wahrheit nicht so ist, oder doch wenigstens nicht überall so ist. Eine Untersuchung des Zinnspektrums ließ sofort erkennen, daß auch hier die Intensität innerhalb der Serien von Banden erheblich schwankt. Ein Bild davon liefert die Tabelle 3. Man sieht, daß auch hier in ähnlicher Weise wie bei den Bandenspektren von Olmsted Einbuchtungen in den Intensitätskurven vorhanden sind, die auf verminderte Intensität hindeuten. Olmsted schreibt dabei folgendes: „Denkt man sich die Linien, welche die Köpfe der Banden darstellen, gedreht, so daß sie senkrecht zur Ebene des Papiers stehen, so würde die Fläche, die man durch ihre Endpunkte hindurchlegen kann, gewellt sein und etwa ähnlich einer Wasserfläche, über welche zwei Wellensysteme fortlaufen, welche einen spitzen Winkel miteinander bilden.“ Man erkennt ohne weiteres, daß beim Flammenspektrum des Zinns ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen, es scheint sogar hier die von Olmsted festgestellte Tatsache noch viel schärfer zum Ausdruck zu kommen. Aus dieser merkwürdigen und interessanten Tatsache Schlüsse über eine gesetzmäßige Intensitätsverteilung in Bandenspektren überhaupt ziehen zu wollen, dürfte bei dem geringen vorliegenden Material verfrüht sein.

Zum Schlusse bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr Kayser, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben und während ihrer Ausführung immer zur Seite gestanden hat.

Literatur.

1) W. A. Miller, Phil. Trans. **152.** 1862. 861—887.

2) Mitscherlich, Pogg. Ann. **121.** 1863. 469.

3) Salet, C. R. **73.** 1871. 862—863; Ann. de Chim. **28.** 1873. 68—70.

4) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. 1874. 143—145.

5) Liveing and Dewar, Roy. Soc. Proc. **34.** 1882. 119—123.

6) Hartley, Phil. Trans. of Roy. Soc. **185.** 1894. 161—262.

7) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. 1905.

8) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im phys. Institut der Universität Bonn. Diese Zeitschr. **I.** 1903.

9) Charles de Watteville, On flame spectra. Phil. Trans. **204.** 1904. 139—168.

10) Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente. Berlin 1888.

11) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. de Phys. **III.** 4. Folge.

12) H. A. Rowland, A preliminary table of solar spectrum wavelengths.

13) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. I. 1900. 644—647.

14) J. Herpertz, Die Spektra von Arsen und das Geißlerrohrspektrum von Antimon. Inaug.-Diss. Bonn 1906. S. 7. — Diese Zeitschr. **IV.** 185—197.

15) Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss. Bonn 1906. — Diese Zeitschr. **IV.** 255—333.

(Eingegangen am 22. Dezember 1906.)

Zur Strahlung der Sterne. II.[1])

Von Ejnar Hertzsprung.

Bei der Deutung des Ergebnisses, daß die Eigenbewegungen der Sterne, welche uns heller als diejenigen der 5. Größenklasse erscheinen, nicht in der Weise mit wachsender Rotheit zunehmen, als man nach der gewöhnlichen Auffassung der Sternentwickelung erwarten würde, muß die Art der Auswahl (heller als die der 5. Größenklasse) der betrachteten Sterne streng beachtet werden. Wenn nämlich die zu einer gewissen Spektralklasse (z. B. *K*) gezählten Sterne mehr unter sich an absoluter Helligkeit verschieden sind als die einer anderen Klasse (z. B. *A*), wird man bei der obenerwähnten Auswahl eine andere systematische Differenz zwischen den beiden Klassen (*K* zu hell gegen *A*) finden, als wenn man sämtliche in einem bestimmten Teile des Weltraums enthaltene Sterne betrachtet. Suchen wir so die Sterne jeglicher Größe aus, für welche eine Parallaxe von mehr als $\overset{''}{.}1$ gefunden wurde, so sehen wir, daß die auf die Einheit der Parallaxe reduzierten Sterngrößen nur ausnahmsweise eine auffallende Abweichung von dem zeigen, was wir nach dem Charakter des Spektrums zufolge der alten Auffassung erwarten müßten. Dies zeigt Tab. 6a.[30])[41])

Unter den 95 Sternen der Tab. 6a befinden sich 8, welche auffallende Abweichungen von der gewöhnlichen Entwickelungsbetrachtung zeigen, nämlich erstens γ Cygni, der durch sein abweichendes Spektrum eine Sonderstellung einnimmt;[6]) zweitens α Tauri, welcher der Gruppe der hellen roten Sterne angehören mag; endlich 6 Sterne mit dunklen m_r'-Werten, für welche ein *A*- oder *A*?-Spektrum angegeben ist. Für zwei dieser Sterne, Lal. 13198 und Groom. 1646, gilt aber, daß sie nach den „remarks" zu dem Draper Catalogue bei früheren Untersuchungen der Spektralaufnahmen zu den Klassen *F*? oder *E*? gezählt wurden,[7]) mit welchen letzten Spektren ihre Farbenäquivalente (Säule IX) stimmen, was auch von dem Sterne Lal. 25224 gilt, aber nicht von Groom. 884 und Lal. 43492. Der sechste dieser Sterne ist Cord 5^h 243 mit dem sehr dunklen m_r'-Werte $+6{\cdot}03$.[45])

Bei der Beurteilung der in Tab. 6b enthaltenen Mittelwerte muß erinnert werden, daß die Mitnahme der dunkleren Sterne, dessen Spektrum oder Farbe noch nicht bestimmt worden ist, die Diffe-

Tabelle 6a,[35])

enthaltend die Sterne, für welche eine Parallaxe von mehr als ·1″ gefunden wurde.

I	II Sterngröße (Harvard) m_H	III Parallaxe Diff. + ·008″ π_{abs}	IV[2]) Beobachter	V[3]) Sterngröße, red. zu $\pi_{abs} = 1''$ m_r'	VI Spektrum (Harvard) D.C.	VII andere	VIII[4]) Farbe (Potsdam)	IX[5]) m_D für $m_H = 4·5$	X Jährliche Eigenbewegung μ
α Canis maj.	−1·58	″·378	G	−3·69	A?	VIIa, A			″1·32
α Tauri	1·06	·117	E	−3·60	K?	XVIa	RG	6·03	·20
α Pisc. austr.	1·29	·138	G	−3·01		A3F			·38
γ Cygni	2·33	·110	Sm, Pr	−2·46	Q	XIIIc	WG^{-}	4·78	·00
γ Ursae maj.	2·54	·103	Pr	−2·40	A	VIIIb	W^{+}	4·43	·09
α Aquilae	·89	·240	E	−2·21	A	Xb	W		·65
β Leonis	2·23	·130	C	−2·20	A	IXb	W^{0}		·51
β Cassiop.	2·42	·138	F u. a.	−1·88	F	XIIab	GW^{-}	5·10	·55
α Canis min.	·48	·342	E	−1·85	F	XIIa, F5G	W		1·25
β Hydri	2·90	·142	G	−1·34		G			2·25
χ Draconis	3·74	·113	C	− ·99	F	XIIIa	WG^{-}	4·81	·64
μ Herculis	3·47	·130	C	− ·96	J?	XIV′a	GW^{0}	5·12	·82
β Virginis	3·84	·118	C	− ·80	G	XIIIa	W^{0}	4·88	·78
ι Persei	4·17	·111	C, F	− ·60	F		WG^{-}	5·10	1·26
τ Cygni	3·82	·133	J	− ·56	F	XIa,b	GW^{-}	4·81	·48
43β Comae	4·32	·111	C. F	− ·45	F	G	W^{0}	5·29	1·19
Sonne	−26·9			− ·33		XIVa			
ζ Herculis A	3·66	·160	Sm, Ct	− ·32	F	XIVa	GW^{0}	5·02	·60
α Centauri A	·36	·760	G	− ·24		G			3·68
η Herculis	3·61	·158	F	− ·14	K?	XVa	WG^{0}	5·26	·10
ι Piscium	4·28	·146	E	+ ·10	F		GW	5·16	·57
ζ Tucanae	4·34	·146	G	+ ·16		F8G			2·04
λ Aurigae	4·85	·117	C, Ks	+ ·19	F		WG^{0}	4·99	·85
ε Eridani	4·30	·157	G	+ ·28		G5K			3·10
41 Hev. Andr.	4·97	·116	Sm	+ ·29	F		WG^{0}	5·37	·82
τ Coron. bor.	4·93	·118	F	+ ·29	K?		GW^{+}	5·79	·33
δ Trianguli	5·10	·116	Sm, F	+ ·42	F	XIVa	WG^{0}	5·22	1·18
70 Ophiuc. A	4·28	·178	F u. a.	+ ·53	K	XVa	WG	5·37	1·13
ψ_5 Aurigae	5·30	·114	Sch	+ ·58	E		WG^{-}	5·23	·15
61 Virginis	4·80	·148	F	+ ·65	H			5·39	1·51
o_2 Eridani	4·07	·174	G	+ ·68	H?			5·20	4·07
ξ Urs. maj. A	4·48	·179	C, E	+ ·74	G	XIVa	GW^{0}	5·07	·73
72 w Herc.	5·31	·124	C, F	+ ·78	E		GW^{0}	5·39	1·05
η Cassiop. A	3·67	·266	F u. a.	+ ·79	F	XIIIa	WG^{-}	5·32	1·22
107 Piscium	5·34	·128	Sm, E	+ ·88	F		WG	5·46	·74
Piazzi 6^h 305	5·86	·102	C	+ ·90	E?		GW^{0}	5·04	·82
70 Virginis	5·14	·144	E	+ ·93	F		WG	5·16	·63
6 Serpentis	5·40	·128	F	+ ·94	H		WG	5·41	·12
α Centauri B	1·61	·760	G	+1·01		K5M			3·68
Bradl. 1433	5·88	·111	J	+1·11	E		GW^{0}	5·20	·18
τ Ceti	3·65	·318	G	+1·16	G?			5·22	1·92
Groom. 3150	6·00	·113	C	+1·27	E?		WG^{0}	4·97	·58
σ Draconis	4·78	·206	F u. a.	+1·35	J?	K?	WG^{0}	5·31	1·83
Lal. 16304	6·00	·128	F	+1·54	E			4·76	1·02
μ Cassiop.	5·34	·175	F u. a.	+1·56	H		WG^{+}	5·04	3·77
Piazzi 2^h 123	5·96	·132	Sm, E, F	+1·56	H		WG	4·87	2·34
Lal. 13849	6·46	·107	C	+1·61	E?		WG^{0}	4·75	·52

Tabelle 6a (Fortsetzung).

I	Sterngröße (Harvard) m_H II	Parallaxe Diff. + ″·008 π_{abs} III	Beobachter IV[2])	Sterngröße, red. zu $\pi_{abs} = 1''$ m_r' V[3])	Spektrum (Harvard) D.C. VI	andere VII	Farbe (Potsdam) VIII[4])	m_D für $m_H = 4{\cdot}5$ IX[5])	Jährliche Eigenbewegung μ X
54 Piscium	6·06	″·131	C	+1·65	H	XV*a*	GW°	5·47	″·60
Groom. 1646	6·54	·109	K	+1·73	A?		GW°	5·04	·90
5 Serpentis	5·20	·208	Sm, E	+1·79	F		GW	4·67	·65
Piazzi 5^h 146	6·41	·120	C, Ks	+1·81	J		WG+	4·69	·53
Mayer 20	5·89	·159	C, F	+1·90	H?		WG	5·16	1·37
Piazzi 14^h 212	5·69	·175	G	+1·91					2·08
15 Sagittae	5·83	·167	C	+1·94	E		GW	5·22	·57
16 c Cygni A	5·94	·161	J	+1·97	F		GW+	5·37	·22
ε Indi	4·74	·281	G	+1·98		K5M			4·66
Bradl. 3212	6·20	·150	Sm	+2·08			GW°	5·23	·45
Lal. 27744	6·66	·128	F	+2·20	H			4·87	1·38
Lal. 38383	7·20	·103	C	+2·26			GW+		1·38
Lal. 31132	6·74	·136	Sm	+2·41			WG−		·86
Bradl. 3077	5·76	·216	F u. a.	+2·43	H		WG+	5·21	2·09
Lal. 25224	5·40	·258	F	+2·46	A		GW	5·16	·16
36 Ophiuchi	4·64	·368	F	+2·47	J			5·22	1·28
Lal. 30694	6·78	·142	C	+2·54			WG		1·63
Groom. 884	7·12	·125	C, E	+2·60	A		GW°	4·16	·67
Bradl. 1584	6·04	·208	F	+2·63					1·09
61 Cygni A	5·38	·301	Bg	+2·77	H	XVI*a*	G−	5·95	5·24
Lal. 43492	6·94	·148	C	+2·79	A?		GW	4·73	·84
Lal. 13198	5·83	·258	F	+2·89	A			5·09	·20
Lal. 31055	7·90	·118	F	+3·26					1·49
AOe 10603	6·76	·208	F u. a.	+3·35	H	K	G−	5·22	1·44
Piazzi 0^h 130	5·62	·358	F	+3·39	F			5·17	1·39
Lal. 1964	8·4	·102	C	+3·44					·52
Bradl. 2179	6·66	·238	F	+3·54					1·24
61 Cygni B	6·18	·301	Bg	+3·57			G°		5·24
Weisse 4^h 1189	6·36	·298	F	+3·73					1·26
Weisse 15^h 268	8·7	·114	C	+3·98					·52
Fed. 1831 A	7·81	·174	F u. a.	+4·01	H		WG−	5·32	·45
Lal. 47231	8·3	·142	C	+4·06					·90
Lal. 18115	8·0	·176	S, P	+4·23	H	M_a			1·70
Lal. 24774	8·0	·182	C	+4·30					·45
Weisse 17^h 322	8·0	·182	C, F	+4·30					1·34
Lac. 9352	7·44	·291	G	+4·76		M_a			6·89
Lal. 40844	8·8	·164	E	+4·87					·54
Lal. 26481	8·0	·308	F	+5·44					·46
Lal. 46650	8·7	·223	E, F	+5·44					1·36
Groom. 34	8·1	·308	F u. a.	+5·54					2·86
Lal. 21185	7·60	·412	F u. a.	+5·67		K?	G°		4·74
Pos. M. 2164 A	8·2	·328	F u. a.	+5·78		K			2·29
Lal. 21258	8·5	·291	F u. a.	+5·82		M_a			4·46
Lal. 25372	8·5	·310	E, F	+5·96					2·31
AOe 17415, 16	9·1	·236	F u. a.	+5·96					1·29
Cord. 5^h 243	8·5	·320	G	+6·03		A			8·72
AOe 11677	9·0	·273	F u. a.	+6·18					3·04
Krüger 60 A	9·1	·280	S	+6·34					·95

renzen zwischen den verschiedenen Reihen der Tabelle systematisch ändern könnte.

Tabelle 6b.

Spektrum I	Anzahl II	$m_r' \pm$ m. F. III	Farbe IV	Anzahl V	$m_r' \pm$ m. F. VI
A	11	+ ·45 ± ·97	W	6	− 1·66 ± ·34
E, F, G	34	+ ·37 ± ·20	GW	20	+ 1·07 ± ·29
H, J, K	24	+ 1·85 ± ·39	WG	23	+ 1·14 ± ·23
M_a	3	+ 4·94 ±(·47)	G	4	+ 3·88 ± ·67
			RG	1	− 3·60 ±
m_D für $m_H = 4·5$ VII	Anzahl VIII	$m_r' \pm$ m. F. IX	$m_P - m_H$ X	Anzahl XI	$m_r' \pm$ m. F. XII
4·81	18	+ ·92 ± ·33	+ ·28	17	+ ·77 ± ·40
5·17	18	+ 1·25 ± ·35	+ ·20	17	+ ·20 ± ·40
5·41	18	+ ·85 ± ·37	− ·02	17	+ 1·89 ± ·43

In den Säulen X—XII sind die Sterne nach den Differenzen zwischen den Sterngrößen nach Harvard und Potsdam geteilt. Diese Differenzen $m_P - m_H$ sind in Tab. 6a nicht aufgeführt. Wie aus Tab. 14 ersichtlich, nimmt $m_P - m_H$ mit wachsender Rotheit der Sterne ab.

Unter den Sternen der Tab. 6a sind etwa $^4/_5$ absolut dunkler als unsere Sonne, ein Verhältnis, das sich bei weiteren Parallaxenmessungen schwacher Sterne wahrscheinlich bedeutend steigern wird. Werden nur die Sterne berücksichtigt, für welche eine Parallaxe von mehr als $''{·2}$ gefunden wurde, so ist etwa $^9/_{10}$ dunkler als die Sonne.

Wir können jetzt annehmen, daß die hellen roten Sterne (α Bootis, α Tauri, α Orionis usw.) pro Volumeinheit des Weltraums selten sind und die, welche der normalen Sonnenserie angehören, bei weitem die Mehrzahl bilden. Das helle rote Stadium wird deshalb wahrscheinlich entweder relativ schnell durchlaufen oder die Sterne, welche sich darin befinden, gehören einer Kollateralserie an. Ob zwischen einer eventuellen Kollateralserie und der Sonnenserie Zwischenreihen oder eine Kluft besteht, bleibt noch zu entscheiden.

In Tab. 7 sind die auf gleiche Sterngröße reduzierten Eigenbewegungen der Sterne der Klassen XIII*a* und XIV*a* von Antonia C. Maury aufgezeichnet. In der Klasse XIII*a* stehen die red. Eigenbewegungen mit der Annahme in Einklang, daß alle Sterne der Sonnenserie angehören mögen. Ähnliches kann von den vorher-

gehenden Klassen gesagt werden. In der Klasse XIV*a* haben zwar die größten Werte der red. Eigenbewegungen in der von der Sonnenserie zu erwartenden Weise zugenommen, aber außerdem erscheint eine extraordinär große Zahl von Sternen mit kleiner red. Eigenbewegung und Sterne dieser letzten Art überwiegen in den folgenden Klassen so stark, daß hier solche der Sonnenserie (70 Ophiuchi XV*a*, 61 Cygni XVI*a*) sehr selten sind.[8])

Tabelle 7.

Sterne der Spektralklasse XIII*a*	Sterngröße m_H	Jährliche Eigenbewegung μ	auf $m_H = 0$ red. jährl. Eigenb. μ_r	D.C.-Spektrum	Sterne der Spektralklasse XIV*a*	Sterngröße m_H	Jährliche Eigenbewegung μ	auf $m_H = 0$ red. jährl. Eigenb. μ_r	D.C.-Spektrum
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Camel. 23 H	5·70	″·627	″8·67	F	δ Triang.	5·10	1·163	12·19	F
γ Serpent.	3·86	1·323	7·83	F	43 Comae	4·32	1·178	8·63	F
η Cassiop.	3·64	1·214	6·49	F	112 Pisc.	5·84	·342	5·03	E
χ Dracon.	3·69	·628	5·44	F	ξ Urs. maj.	3·86	·733	4·34	G
ϑ Urs. maj.	3·26	1·092	4·90	F	35 Leonis	5·95	·227	3·52	F
β Virgin.	3·80	·790	4·55	G	Brad. 2388	5·10	·243	2·55	F?
Brad. 2926	5·48	·283	3·53	F	ζ Hercul.	3·00	·596	2·38	G
ϑ Dracon.	4·11	·462	3·06	F	D.C. 4129	5·42	·150	1·82	H
ϑ Bootis	4·06	·465	3·02	F	η Bootis	2·80	·361	1·31	G
γ Leporis	3·80	·478	2·75	F	o Urs. maj.	3·47	·166	·82	J?
D.C. 4637	5·66	·188	2·54	A	ω_2 Scorpii	4·58	·068	·56	H
30 Ceti	5·77	·151	2·15	F	α Aurigae	·21	·435	·48	F
π_3 Orionis	3·31	·465	2·14	F?	β Leporis	2·96	·085	·33	K
Camel. 19 H.	5·12	·183	1·93	F	α_1 Capric.	4·55	·032	·19	H?
Cass. 18 H.	4·97	·196	1·93	F	μ Persei	4·28	·025	·18	K
χ_1 Orionis	4·62	·222	1·86	F	η Pegasi	3·10	·038	·16	G
b Hercul.	5·26	·119	1·34	F	β Aquarii	3·07	·015	·06	K?
ζ Cancri	4·71	·132	1·15	F	β Dracon.	2·99	·011	·04	K
ε Hydrae	3·48	·184	·91	F					
σ_2 Urs. maj.	4·87	·067	·63	F					
ξ Scorpii	4·16	·081	·55	F?					

Die Sterne der Klasse XIV*a* von Antonia C. Maury sind, wie aus Tab. 7 ersichtlich, in dem Draper Catalogue recht verschieden klassifiziert worden.[9]) Der Umstand, daß die Sterne mit kleiner red. Eigenbewegung in dem D.C. durchgängig rötlichere Spektralbuchstaben als die übrigen erhalten haben, deutet an, daß ein von Antonia C. Maury vernachlässigtes spektrales Äquivalent für die großen Unterschiede in der red. Eigenbewegung in dem D.C. berücksichtigt wurde. Jedoch finde ich in den „remarks“ von

Antonia C. Maury, daß die Intensität der Linie ·40779 μ relativ groß in den Sternen mit kleiner red. Eigenbewegung, entsprechend großer absoluter Helligkeit, ist. Dies gilt von den folgenden sechs Sternen: ζ Capricorni ($m_H = 3{\cdot}86$, $\mu = \overset{''}{\cdot}013$, $\mu_r = \overset{''}{\cdot}08$ jährlich) der Klasse XIV′ *a*, μ Persei, β Leporis, η Pegasi, α Aurigae, ε Leonis der Klasse XIV *a*. Nach der Methode von Kapteyn[12]) finde ich eine mittlere Parallaxe von $\pi_0 = \overset{''}{\cdot}05$ (reduziert auf $m_H = 0$), welcher Wert sich bei Ausschließung von α Aurigae auf $\pi_0 = \overset{''}{\cdot}03$ verringert, entsprechend einer absoluten Helligkeit ähnlich der der Orionsterne. In guter Übereinstimmung hiermit ist die für α Aurigae gefundene Parallaxe $\pi_{abs} = \overset{''}{\cdot}087$, besonders wenn man bedenkt, daß unter den erwähnten 6 Sternen α Aurigae nach den „remarks" wohl der ist, in dessen Spektrum die Linie ·40779 am schwächsten erscheint. — Auf die Sterngröße von α Aurigae ($m_H = {\cdot}21$) gebracht, würde unsere Sonne eine Parallaxe von etwa $\overset{''}{\cdot}78$ haben.

Daß im Spektrum von α Aurigae die Linie ·40779 kräftiger als in dem der Sonne ist, stimmt so mit der folgenden Überlegung überein. α Aurigae ist ein spektroskopischer Doppelstern[13]) mit einer Umlaufzeit von ·285 Jahren. Die kombinierte Sterngröße der beiden Komponenten beträgt $m_H = {\cdot}21$ und die Differenz der Sterngrößen wenigstens 1^m. Bei Annahme dieses Wertes findet man die einzelnen Sterngrößen zu ·57 und 1·57. Die schwächere Komponente gehört der Spektralklasse *A* an, und wir werden die beiden Sterne nach ihren Spektren mit den Indizes *G* und *A* bezeichnen. Das Massenverhältnis M_G / M_A beträgt 1·26. Da es trotz eifrigen Suchens nicht mit Sicherheit gelungen ist, α Aurigae visuell doppelt zu finden, können wir annehmen, daß die anguläre halbe große Bahnachse α nicht größer als $\overset{''}{\cdot}1$ ist. Dieser Wert soll in der folgenden Berechnung angenommen werden.

Denken wir uns die Masse der *G*-Komponente ohne Änderung der durchschnittlichen Dichte auf die unserer Sonne reduziert und gleichzeitig den Stern bis zu einer Parallaxe von 1″ gebracht, so können wir seine in dieser Weise reduzierte Sterngröße nach der Formel:

$$m_{r,G} = m_{H,G} + 5 \log \alpha - {}^{10}/_{3} \log P - {}^{5}/_{3} \log \left(1 + \frac{M_A}{M_G}\right)$$

$$= {\cdot}57 - 5{\cdot} + 1{\cdot}82 - {\cdot}41 = -3{\cdot}02$$

berechnen.

Wir können deshalb sagen, daß zu gleicher Masse und Parallaxe reduziert, aber mit Beibehaltung der relativen Dichten, die *G*-Komponente von α Aurigae wenigstens um 3 Größenklassen heller als die Sonne ($m_r = -\cdot 33$) leuchten würde, weshalb die Anschauung, wonach diese beiden Sterne sich in demselben physischen Zustande befinden,[14]) fallen muß.

Dagegen ist die reduzierte Sterngröße der *A*-Komponente, welche sich analog zu $m_{r,A}$ heller als $-2{\cdot}20$ berechnet, nicht in Widerspruch mit der Annahme, daß die *A*-Sterne unter sich nicht allzu sehr an absoluter Leuchtkraft verschieden sind.

Bei Annahme einer Parallaxe von $''\cdot 079 + ''\cdot 008 = ''\cdot 087$ findet man die ohne Änderung der Massen zur Parallaxe 1" reduzierten Sterngrößen $m'_{r,G} = -4{\cdot}73$ und $m'_{r,A} = -3{\cdot}73$ (α Canis maj. $m_r' = -3{\cdot}69$. Vergl. Tab. 6a.) Ferner: M_G kleiner als $10{\cdot}4$ und M_A kleiner als $8{\cdot}3$ Sonnenmassen. Da aber für visuelle Doppelsterne mit bekannten Bahnelementen die zuverlässigen Parallaxenmessungen immer nur kleine Verschiedenheiten der Massen von derjenigen unserer Sonne anzeigen, mag α und die m_r-Werte für α Aurigae auch bei Annahme von M_G gleich der Sonnenmasse hier angegeben werden. Man findet $\alpha = ''\cdot 046$, $m_{r,G} = -4{\cdot}82$ und $m_{r,A} = -3{\cdot}90$ (α Can. maj. $m_r = -3{\cdot}10$. Vergl. Tab. 8).

In gleicher Weise wie für α Aurigae können wir für eine Anzahl anderer Doppelsterne mit bekannten Bahnelementen und Massenverhältnis der beiden Komponenten die auf Einheit von Masse und Parallaxe reduzierte Sterngröße jeder Komponente berechnen. Die so gefundenen Werte sind in Tab. 8 enthalten.

Am auffälligsten in Tab. 8 ist die große reduzierte Helligkeit der hellen Komponente von ε Hydrae. Dieser Stern zeigt an, daß die Mitglieder der hellen roten Gruppe ihre starke Leuchtkraft nicht großer Masse verdanken. Meine früheren analogen Überlegungen an γ Leonis sind leider wertlos, da es noch nicht möglich ist, die Bewegung dieses Doppelsternes genügend zu bestimmen.[15]) [46])

Auch andere Sterne der Tab. 8, wie ξ Scorpii und ζ Herculis, weichen ziemlich viel von dem ab, was man von Mitgliedern der Sonnenserie erwarten würde. Immer bestätigt es sich, daß die *A*-Spektren (Klassen VII*a, b* und VIII*a, b* von Antonia C. Maury) Sterne annähernd gleicher absoluter Helligkeit angehören und je weiter man in den Klassennummern fortschreitet, um so verschiedener werden die Sterne untereinander.[43])

Tabelle 8.

Doppelstern	Kombinierte Sterngröße	Differenz der Sterngrößen	Massen-verhältnis	Reduzierte Sterngröße (vgl. Tab. 5)	Spektrum	Reduzierte Sterngröße der hellen Komponente	Reduzierte Sterngröße der dunklen Komponente
	m_H	Δm_H	$M_1 : M_2$	m_r		$m_{r,1}$	$m_{r,2}$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ε Hydrae	3·48	3·5	1 : 6	− 3·61	XIII*a*	− 4·89	− ·18
λ Ophiuchi	3·85	2·1	3 : 13	− 3·24	VIII*a*	− 4·32	− 1·16
25 Can. ven.	4·92	3·5	1 : 2	− 2·36	A	− 3·12	+ ·89
α Can. maj.	− 1·58	10·02	2 : 1	− 2·81	VII*a*	− 3·10	+ 6·41
ξ Scorpii	4·16	·25	3 : 4	− 2·11	XIII*a*	− 2·09	− 1·64
ζ Herculis	3·00	3·25	1 : 1	− 1·47	XIV*a*	− 1·92	+ 1·33
ζ Cancri	4·71	·7	1 : 1	− 1·53	XIII*a*	− 1·57	− ·87
γ Virginis	2·91	·03	1 : 1	− 1·71	XI*ab*	− 1·47	− 1·44
α Can. min.	·48	12·	5 : 1	− 1·07	XII*a*	− 1·20	+ 9·63
σ Coronae	5·43	1·05	1 : 4	− ·5	E	− ·86	+ ·74
85 Pegasi	5·82	4·0	1 : 3	+ ·58	E	− ·39	+ 4·40
Sonne	− 26·9			− ·33	XIV*a*	− ·33	
ξ Ursae maj.	3·86	·46	1 : 2	− ·07	XIV*a*	− ·32	+ ·65
α Centauri	·06	1·25	19 : 20	− ·06	G	− ·28	+ 1·01
η Cassiop.	3·64	3·85	2 : 1	+ ·14	XIII*a*	− ·12	+ 3·22
70 Ophiuchi	4·07	1·70	1 : 4	+ ·87	XV*a*	− ·08	+ 2·62
ξ Bootis	4·64	2·04	4 : 5	+ ·89	G	+ ·45	+ 2·65
α *Centauri B*					K5M	+ 1·01	
o_2 Erid. B. C.	(9·0)	1·35	12 : 13	+ 4·87		+ 4·62	+ 6·03

Diese Unterschiede an absoluter Lichtstärke zwischen Mitgliedern einer bestimmten von den jetzigen Spektralklassen können sehr beträchtlich sein, wie die in Tab. 9 angegebenen Beispiele zeigen.

Tabelle 9.

Spektrum		Sterngröße	Parallaxe	auf $m_H = 0$ reduzierte Parallaxe	auf $\pi = 1''$ reduzierte Sterngröße	Differenz der red. Sterngröße
		m_H	π_{abs}	π_0	m_r'	$\Delta m_r'$
I	II	III	IV	V	VI	VII
G	α Aurigae	·21	″·087	″·096	− 5·09	4·85
	α Centauri	·36	·760	·895	− ·24	
K	α Bootis	·24	·034	·038	− 7·10	7·63
	70 Ophiuchi A	4·28	·178	1·28	+ ·53	
K5M	α Tauri	1·06	·117	·191	− 3·60	6·37
	61 Cygni A	5·38	·301	3·58	+ 2·77	
M_a	α Orionis	1·	·032	·051	− 6·47	11·23
	Lac. 9352	7·44	·291	8·95	+ 4·76	

Welche auch die Ursachen so großer Differenzen in den absoluten Lichtstärken sein mögen, es muß ein spektrales Äquivalent dafür geben. Daß anscheinend kleine Unterschiede im Spektrum sehr bedeutenden Änderungen der absoluten Helligkeit entsprechen können, ist früher in eklatanter Weise bei Antonia C. Maurys *c*-Sternen gefunden worden. Falls diese Sterne wirklich sehr entfernt sind, können Linien, die von der Extinktion des Lichtes im Weltraum herrühren, am leichtesten in ihren Spektren gesucht werden. Pannekoek hat gefunden, daß auch α Carinae zu den *c*-Sternen gehört, indem eine für diese Sterne charakteristische Linie ($\cdot 40538\,\mu$) deutlich in seinem Spektrum erscheint. Annie J. Cannon gibt diesen hellen Stern ($m_H = -\cdot 86$) als Typus der Klasse F an, während andere Sterne den „remark 40"[16]) erhalten, welcher Merkmale der *c*- oder *ac*-Sterne angibt.

Die Eigenbewegungen für *c*-Sterne, welche von verschiedenen Forschern abgeleitet wurden, weichen so sehr voneinander ab, daß man sie vorläufig als unmerklich klein bezeichnen darf. Unter diesen Umständen liegt es nahe, zu versuchen, die Präzessionskonstante allein aus Beobachtungen von *c*-Sternen abzuleiten. Antonia C. Maury erwähnt 18 solche Sterne (vergl. Tab. 2). Für 12 davon finden sich die Eigenbewegungen in dem Astronomischen Jahrbuche für 1908 angegeben.[18]) Die daraus abzuleitenden Korrektionsfaktoren der Präzessionskonstante nach Newcomb $50\overset{''}{.}2583$ jährlich betragen nach den angegebenen Eigenbewegungen in Rektazension $1 - \cdot 000017 \pm \cdot 000038$ (m. F.) und in Deklination $1 + \cdot 000052 \pm \cdot 000216$. Es zeigt sich somit, daß man allein aus Beobachtungen der erwähnten 12 *c*-Sterne die Präzessionskonstante mit einem mittleren Fehler bestimmen kann, welcher von derselben Größenordnung ist, als der Unterschied zwischen den Konstanten von Struve und Newcomb (Struve : Newcomb = 50·2656 : 50·2583 = 1·000145).

Auch die Sterne, welche weniger ausgeprägt den *c*-Charakter tragen, und von Antonia C. Maury zu der Abteilung *ac* gezählt werden, haben sehr kleine Eigenbewegungen, in deren Werten jedoch der Reflex der Sonnenbewegung deutlich erscheint, so daß man für diese Sterne zusammengenommen nach der Methode von Kapteyn[12]) eine mittlere Parallaxe von etwa $^1/_{30}{}''$, auf die Sterngröße 0 reduziert, findet.[47]) Eine Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Sonnenbewegung allein aus den Radialgeschwindigkeiten der *c*-Sterne wäre von besonderem Interesse.

Die Veränderlichen des δ Cephei-Typus, welche in Antonia C. Maurys Arbeit aufgenommen sind, gehören alle der Abteilung *ac* an.[17]) Von solchen Veränderlichen kennt man im ganzen wohl etwa 30. Von den ca. 1500 Sternen, welche heller als die der 5. Größe sind, werden voraussichtlich etwa ein halbes Hundert *c*-Sterne sein. — Extinktion des Lichtes im Weltraum würde die relative Zahl der *c*-Sterne kleinerer Größe verringern.

Pannekoek hat für Antonia C. Maurys Spektralklassen Werte von $2\tau/q$ berechnet, wo τ die mittlere numerische Größe der zur Sterngröße 0 reduzierten Eigenbewegungen $\perp$ zur Richtung des Apex und q den ebenfalls zur Größe 0 reduzierten Reflex der Sonnenbewegung bedeutet. $2\tau/q$ soll als ein relatives Maß der mittleren Geschwindigkeit der zu den verschiedenen Spektralgruppen gehörigen Sterne gelten. Wie Tab. 10 zeigt, findet Pannekoek, daß $2\tau/q$ mit der Nummer der Spektralklasse wächst.[19]) [33]) Bei der Deutung dieses Ergebnisses muß der von Kobold[20]) gefundene Umstand berücksichtigt werden, daß es eine bedeutend größere Zahl von Sternen gibt, deren Bewegung annähernd senkrecht zu derjenigen der Sonne ist, als man nach willkürlicher Verteilung der Einzelbewegungen erwarten würde. Nach Kobold haben diese Sterne den Zielpunkt A.R. 159.8^0 ($= 10^h 39^m$), Decl. $-54{\cdot}7^0$, was ein Punkt der Milchstraße ist. Da der Zielpunkt der Sonne auch in der Milchstraße liegt, kann man erwarten, daß die Trennung der Koboldschen Sterngruppe von den übrigen besonders deutlich in der Nähe des Poles der Milchstraße hervortreten wird. Aus Tab. 11 erkennt man, daß unter den Sternen der Koboldschen Gruppe der Spektraltypus II jedenfalls stark überwiegt.

Tabelle 10,
nach Pannekoek.[11])

Spektralklasse	Zahl der Sterne	$\frac{2\tau}{q}$	Spektralklasse	Zahl der Sterne	$\frac{2\tau}{q}$
I—III	32	·8	XIII—XIV	59	1·6
IV—V	45	·7	XV	101	2·5
VI—VIII	87	1·3	XVI—XX	61	1·6
IX—XII	86	1·4			

In einer anderen primitiven Weise habe ich vergebens versucht, systematische Unterschiede der Bewegungen zwischen den Spektralklassen[42]) zu finden. In Kapteyns Werke "Components τ and v

Tabelle 11.

zwischen den galaktischen Breiten von	Zahl der Sterne in Bradley-Kapteyn deren Eigenbewegung einen Winkel zwischen 60 und 120° mit der Richtung nach dem Apex bildet		0 und 60° oder 120 und 180°		Im ganzen	
	Type I	Type II	Type I	Type II	Type I	Type II
− 80° − 90°	0	0	0	1	0	1
− 70 − 79	1	15	11	12	12	27
− 60 − 69	4	10	10	27	14	37
− 50 − 59	$4^1/_2$	19	$37^1/_2$	36	42	55
Im ganzen	$9^1/_2$	44	$58^1/_2$	76	68	120
Bruchteil	·14	·37	·86	·63	1·	1·
m. F.	±·042	±·044				
+ 80 + 90	0	0	0	0	0	0
+ 71 + 80	4	$9^1/_2$	30	$34^1/_2$	34	44
+ 61 + 70	8	8	39	41	47	49
+ 51 + 60	5	$16^1/_2$	41	$55^1/_2$	46	72
Im ganzen	17	34	110	131	127	165
Bruchteil	·13	·21	·87	·79	1·	1·
m. F.	±·030	±·032				

of the Proper Motions and other Quantities for the Stars of Bradley. Sixth Computation. Groningen 1902" habe ich die Sterne ausgesucht, die weniger als $26^1/_2{}^0$ (sin λ = oder $>$ ·90, wo λ der anguläre Abstand des Sternes vom Apex bedeutet) von dem Äquator des Apex entfernt liegen und unter diesen für jede der Spektraltypen I und II die in Tab. 12 enthaltene Anzahl von positiven und negativen Werten der v-Komponente gefunden.

Tabelle 12.

D.C. Spektrum	Bruchteil der Sterne, welche einen negativen v-Wert haben m. F.
A	·23 ± ·021
E, F	·24 ± ·032
H, J, K	·26 ± ·024
M	·24 ± ·084
Alle	·24 ± ·014

Bei Voraussetzung typischer Verteilung der auf eine willkürliche Richtung projizierten Einzelgeschwindigkeiten in km/sek. hängt

die relative Wahrscheinlichkeit für positive und negative Werte der v-Komponente nur von dem Verhältnisse zwischen der mittleren Abweichung von 0 der projizierten Einzelgeschwindigkeiten und der Geschwindigkeit der Sonne ab, indem noch die Winkelabstände λ der betrachteten Sterne vom Apex berücksichtigt werden. Wäre z. B. die Geschwindigkeit der Sonne gleich der mittleren Abweichung der Einzelgeschwindigkeiten von 0, so müßten nach dem typischen Fehlergesetze von den Sternen beim Äquator des Apex 16 % negative und 84 % positive Werte von v haben. Es wurde aus Tab. 12 gefunden, daß $24 \pm 1{\cdot}4$ % mehr als $\cdot 95 \times 19{\cdot}9$ km/sek. vom Mittel abweichen entsprechend ·706 von der mittleren Abweichung nach dem typischen Fehlergesetze. Dabei ist ·95 der Mittelwert von den sinus der Winkelabstände vom Apex der in Tab. 12 enthaltenen Sterne und 19·9 km/sek. die von Campbell aus Radialgeschwindigkeiten gefundene Geschwindigkeit der Sonne. Es berechnet sich so die mittlere Abweichung von 0 der auf einer willkürlichen Richtung projizierten Einzelgeschwindigkeiten zu $\pm \cdot 95 \times 19.9 / \cdot 706 = \pm 26{\cdot}8$ km/sek.

Die Sonnengeschwindigkeit von 19·9 km/sek. entspricht 4·20 Erdbahnradien pro Jahr. Aus den Eigenbewegungen und Parallaxen von 91 Sternen der Tab. 6a berechnet sich nach der Methode von Kapteyn, daß die Sonne jährlich

$$\frac{\sum \frac{v \sin \lambda}{\pi_{abs}}}{\sum \sin^2 \lambda} = 5{\cdot}10 \pm \cdot 67 \text{ Erdbahnradien}$$

oder $24{\cdot}2 \pm 3{\cdot}2$ km/sek. zurücklegt. Beim Vergleiche dieses Wertes mit der von Campbell gefundenen Geschwindigkeit ist die eigentümliche Auswahl (starke Eigenbewegung) der zur Parallaxenmessung herangezogenen Sterne zu erinnern. Werden die 91 Sterne der Tab. 6a in zwei Hälften nach ihrer scheinbaren Helligkeit (heller und dunkler als $m_H = 5{\cdot}5$) oder nach der Größe ihrer Parallaxen geteilt, so ergibt sich zwischen den beiden Hälften kein Unterschied in der berechneten Sonnengeschwindigkeit.

Die Doppelsterne der Tab. 5, für welche ich Eigenbewegungen gefunden habe, sind in Tab. 13 aufgeführt. Außer der jährlichen Eigenbewegung — in Bogen des Großzirkels angegeben — finden sich „hypothetische" Parallaxen für den Fall berechnet, daß die Gesamtmasse der beiden Komponenten des Doppelsternes gleich der unserer Sonne ist.[36]) Es zeigt sich ein Ansteigen des Verhältnisses zwischen jährlicher Eigenbewegung und hypothetischer Parallaxe mit

Tabelle 13.

Doppelstern	Reduz. Sterngröße	Jährl. Eigenbew.	Hypot. Parallaxe	$\frac{\mu}{\pi_h}$	Doppelstern	Reduz. Sterngröße	Jährl. Eigenbew.	Hypot. Parallaxe	$\frac{\mu}{\pi_h}$
	m_r	μ	π_h			m_r	μ	π_h	
I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
		″	″				″	″	
φ U. maj.	−4·60	·02	·015	1·3	55 Taur.	−1·16	·11	·025	4·4
γ Cent.	−4·05	·22	·052	4·2	γ C. au.	−1·12	·34	·086	4·0
ε Hyd.	−3·61	·19	·038	5·0	δ Equu.	− ·92	·32	·078	4·1
γ′ And.	−3·11	·07	·024	2·9	Σ 1879	− ·63	·30	·028	10·9
ζ Sagr.	−3·09	·05	·074	·7	μ_2 Boot.	− ·61	·19	·035	5·4
α Gem.	−3·09	·19	·116	1·6	η Cor.	− ·51	·24	·074	3·2
γ Cor.	−2·95	·10	·042	2·4	9 Nav.	− ·33	·35	·075	4·7
α C. maj.	−2·81	1·32	·568	2·3	99 Herc.	− ·23	·14	·080	1·8
β Del.	−2·70	·11	·052	2·1	ξ U. maj.	− ·07	·73	·164	4·5
48 τ Oph.	−2·51	·03	·033	·9	α Cent.	− ·06	3·66	·95	3·9
20 Pers.	−2·50	·08	·026	3·1	Σ 2173	+ ·01	·22	·089	2·5
Σ 2	−2·48	·11	·018	6·0	Σ 3062	+ ·05	·25	·061	4·1
25 Can. v.	−2·36	·11	035	3·1	Ceti 82	+ ·12	1·62	·079	20·4
ξ Scor.	−2·11	·10	·056	1·8	η Cass.	+ ·14	1·22	·200	6·1
κ Peg.	−1·94	·04	·057	·7	OΣ 298	+ ·48	·50	·057	8·7
τ Cyg.	−1·72	·48	·078	6·2	85 Peg.	+ ·58	1·29	·090	14·4
γ Virg.	−1·71	·56	·119	7·4	70 Oph.	+ ·87	1·11	·229	4·8
OΣ 234	−1·60	·13	·019	6·8	ξ Boot.	+ ·89	·16	·178	·9
ω Leo	−1·58	·04	·038	1·1	Σ 3121	+1·28	·52	·064	8·2
ζ Canc.	−1·53	·11	·056	1·9	β 416	+1·83	1·20	·151	8·0
ζ Herc.	−1·47	·60	·128	4·7	μ′ Herc.	+4·46	·82	·108	7·6
42 Com.	−1·18	·46	·074	6·2	o_2 Erid.	+4·87	4·11	·149	27·5
Σ 228	−1·17	·11	·036	3·1					

dem Dunklerwerden der auf Einheit von Masse und Parallaxe reduzierten Sterngröße m_r (vergl. Bd. III, 438). Man findet nach kl. Q.

$$\frac{\Delta \log \frac{\mu}{\pi_h}}{\Delta m_r} = \cdot 10 \pm \cdot 024 \text{ (m. F.)}$$

Dieses Resultat ladet zu mancherlei Spekulationen ein.[44]) Die nächstliegende Erklärung wäre, daß die Doppelsterne mit dunklen m_r-Werten relativ kleine Massen hätten. Die nach den wenigen wirklich gemessenen Parallaxen berechneten absoluten Massen zeigen eine schwache Andeutung von solchem Verhalten, aber nicht hinlänglich, um den oben angegebenen Wert von $\Delta \log \frac{\mu}{\pi_h} / \Delta m_r$ zu erklären. Von anderen mehr oder weniger plausiblen Hypothesen mögen erwähnt sein: 1. Alle betrachteten Doppelsterne sind gleichzeitig gebildet und die schnell bewegten rascher gekühlt. 2. Die Sterne mit dunklen m_r-Werten sind die ältesten und die Geschwindig-

keit wächst mit dem Alter (durch Akzeleration analog mit Bildung und Fall der Regentropfen.[34])

Für die in Tab. 4 (Bd. III, 438) enthaltenen Doppelsterne des α Aurigae-Typus finde ich nach Kapteyns Methode eine auf $m_H = 0$ reduzierte mittlere Parallaxe von $\pi_0 = 0''{\cdot}05$. Der Wert von π_0 aber, welcher gleiche Gewichte ($\Sigma \sin^2 \lambda$) über und unter sich hat,[21]) beträgt nur $0''{\cdot}025$, entsprechend einer absoluten Helligkeit ($m_r' = -8{\cdot}$), ähnlich derjenigen der Orionsterne. Für diese Doppelsterne darf, den Spektren der Komponenten nach, angenommen werden, daß die photographische Sterngrößendifferenz kleiner als die visuelle ist.[22])

Wir müssen aber erwarten, daß die Doppelsterne, für welche beide Komponenten der Sonnenserie angehören, das umgekehrte Verhalten zeigen, d. h. die dunklere Komponente sollte die rötlichere sein. Verschiedene Angaben über die folgenden Doppelsterne, welche ihren Spektren und reduzierten Sterngrößen nach der Sonnenserie angehören, bestätigen diese Vermutung.

61 Cygni. Farben nach Potsdam der hellen Komponente G^-, der dunklen G^0. Bergstrand[23]) gibt an, daß die photographische Helligkeitsdifferenz mindestens eine volle Größenklasse beträgt.[24])

ξ Ursae majoris. $\Delta m_H = {\cdot}44$. Nach H. Thiele[25]) ist $\Delta m_{\text{phot}} = {\cdot}73$ (Bromsilber).

α Centauri. Spektrum der hellen Komponente G, der dunklen K5M.

η Cassiopeiae. Der Begleiter ist nach H. E. Lau[26]) tiefrot.

Da wir annehmen können, daß alle Sterne der Plejadengruppe dieselbe Parallaxe haben, wird es von Interesse sein, die Abhängigkeit zwischen Helligkeit und Spektrum innerhalb dieser Gruppe zu untersuchen. In Antonia C. Maurys Arbeit sind 19 dazu gehörige Sterne aufgenommen. Für diese findet man:

Spektrum	V	VI	VII	X
Zahl der Sterne	8	5	5	1
Mittlere Sterngröße, Potsdam[38])	4·44	6·25	7·03	6·72
Mittlerer Fehler	± ·30	± ·17	± ·09	—
Mittlere Sterngröße, Harvard	4·22	5·90	6·58	6·57

Es zeigt sich somit jedenfalls qualitativ die zu erwartende Abhängigkeit zwischen Helligkeit und Spektrum.[37]) Falls, was recht wahrscheinlich ist, die noch schwächeren Sterne 10. und 12. Größe *F*- oder *G*-Spektren haben, ist bei der Benutzung der Plejaden-

gruppe zur Anschließung der photographischen Sterngrößenskala an die visuelle die Voraussetzung nicht berechtigt, daß alle Sterne der Gruppe dieselbe Farbe haben.[39])

Anhang.

Abhängigkeit zwischen Spektralklasse und Farbe.[48])

H. Osthoff[27]) gibt für 1009 helle Sterne Farbenzahlen (0^c = Weiß, 10^c = Rot) an, die aber weder für Helligkeit noch für durchschienene Atmosphärendicke korrigiert sind. Später[28]) hat Osthoff Untersuchungen über die Abhängigkeit zwischen Helligkeit und Farbenzahl angestellt.

Nach seinen Angaben berechne ich zwischen den

Sterngrößen m	1		2		3		4		5		6		7
$\Delta c : \Delta m$		·79		·69		·32		·33		·58		(1·0)	
mittlerer Fehler		± ·11		± ·07		± ·12		± ·13		± ·12		—	

Andererseits finde ich unter der Voraussetzung, daß alle zu einer der Mauryschen Klassen gezählten *a*- oder *b*-Sterne gleichfarbig sind, zwischen den

Sterngrößen m	1		2		3		4		5
$\Delta c : \Delta m$		(·46)		·39		·33		·31	

Diese letzten Zahlen wurden folgendermaßen gefunden. Für jeden Stern wurde die von Osthoff gegebene Farbenzahl teils für durchschienene Atmosphärendicke auf 1·3 atm. korrigiert, teils der korrigierte Mittelwert der entsprechenden Spektralklasse (Tab. 14, Säule VIII) in Abzug gebracht. Die übrigbleibenden Differenzen wurden nach Sterngrößen geordnet und graphisch ausgeglättet.

Die von mir unten gemachte Annahme, daß für Sterne gleichen Spektrums eine lineare Abhängigkeit zwischen Farbenzahl c und Helligkeit m besteht, ist also nicht streng richtig, aber bei Bestimmung systematischer Farbenunterschiede zwischen den Spektralklassen vorläufig wohl zu erlauben. Ferner habe ich die durchschienene Atmosphärendicke unter der Voraussetzung berechnet, daß die Sterne im Meridian beobachtet wurden, was jedenfalls für die niedrigen annähernd der Fall sein dürfte. Die hiernach erhaltenen Zahlen sind in Tab. 14 Säulen II--VIII aufgeführt. Die Werte von $\Delta c / \Delta m_H$ und $\Delta c / \Delta$ atm sind nach kl. Q. berechnet. Es wurde $\Delta c / \Delta m_H$ für alle Spektralklassen konstant gleich ·35 gefunden. Die

Tabelle 14.

Spektral-klasse[40])	Anzahl	Mittelwerte von: Farbenzahl Osthoff c	Mittelwerte von: Sterngröße m_H	Mittelwerte von: durchschienene Atmosphären atm	Korrektion für: Sterngröße	Korrektion für: durchschienene Atmosphären	Farbenzahl korr. zu 1·3 atm und $m_H = 3·5$ c	Anzahl	Farbe nach Potsdam W = 0 G = 9 R = 18	Anzahl	Differenz der Sterngrößen nach Potsdam und Harvard $m_P - m_H$	Anzahl	m_D für $m_H = 4·5$ (aus Tab. 1)	Spektral-klasse[40])
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
I	6	2·93	4·14	1·37	− ·22	− ·04	2·67	3		4	+ ·18 ± ·046	4	4·66 ± ·08	I
II	10	2·49	3·15	1·50	+ ·12	− ·13	2·48	3	2·73 ± ·43 (I–III)	5	+ ·19 ± ·051	9	4·73 ± ·051	II
III	7	2·46	3·10	1·57	+ ·14	− ·18	2·42	5		5	+ ·11 ± ·059	13	4·65 ± ·061	III
IV	9	2·14	3·43	1·26	+ ·02	+ ·03	2·19	12	1·25 ± ·39	18	+ ·32 ± ·018	26	4·58 ± ·034	IV
IV′	10	2·28	4·30	1·14	− ·28	+ ·11	2·11	9	1·78 ± ·32	15	+ ·26 ± ·031	18	4·59 ± ·038	IV′
V	13	2·82	3·85	1·25	− ·12	+ ·03	2·73	15	1·20 ± ·28	19	+ ·24 ± ·026	19	4·55 ± ·030	V
VI	8	2·21	2·85	1·51	+ ·23	− ·15	2·29	12	1·75 ± ·25	17	+ ·24 ± ·033	19	4·58 ± ·033	VI
VI′	2	3·05	4·00	1·4	− ·18	− ·05	2·82			1	+ ·28 ± ·13	3	4·49 ± ·09	VI′
VII	23	2·53	3·35	1·39	+ ·05	− ·06	2·52	22	1·59 ± ·18	30	+ ·30 ± ·019	38	4·56 ± ·025	VII
VIII	34	2·62	3·55	1·26	− ·02	+ ·03	2·63	27	1·22 ± ·19	40	+ ·24 ± ·020	43	4·65 ± ·038	VIII
IX	20	3·00	3·78	1·30	− ·10	·00	2·90	13	2·38 ± ·31	20	+ ·18 ± ·022	26	4·73 ± ·026	IX
X	10	3·09	2·94	1·26	+ ·20	+ ·02	3·31	10	2·50 ± ·45	14	+ ·21 ± ·024	15	4·82 ± ·052	X
XI	7	3·60	3·64	1·21	− ·05	+ ·05	3·60	8	2·64 ± ·24 (XI–XI′)	10	+ ·24 ± ·030	13	4·86 ± ·062	XI
XI′	2	3·55	3·70	1·05	− ·07	+ ·13	3·61	3		3	+ ·18 ± ·030	3	4·80 ± ·16	XI′
XII	18	4·01	3·77	1·34	− ·09	− ·02	3·90	14	3·57 ± ·25	22	+ ·17 ± ·023	24	5·03 ± ·055	XII
XIII	14	4·47	4·06	1·23	− ·20	+ ·03	4·30	12	4·67 ± ·47	18	+ ·13 ± ·027	21	5·02 ± ·029	XIII
XIII′	1	4·2	4·22	1·0	− ·25	+ ·13	4·08			1	+ ·14 ± ·13	1	5·16 ± ·13	XIII′
XIV	12	4·67	3·40	1·22	+ ·04	+ ·03	4·74	11	4·64 ± ·70	13	+ ·15 ± ·038	16	5·23 ± ·029	XIV
XIV′	12	5·44	3·78	1·35	− ·10	− ·02	5·32	9	6·67 ± ·56	15	+ ·06 ± ·035	20	5·29 ± ·054	XIV′
XV_1	18	5·26	3·12	1·21	+ ·13	+ ·04	5·42	15	5·87 ± ·32	19	+ ·09 ± ·023	24	5·39 ± ·040	XV_1
XV	26	5·74	4·09	1·27	− ·21	+ ·01	5·55	31	6·52 ± ·32	35	+ ·05 ± ·015	42	5·44 ± ·031	XV
XV_2	31	5·83	3·53	1·41	− ·01	− ·04	5·78	19	7·37 ± ·36	28	+ ·02 ± ·021	36	5·46 ± ·035	XV_2
XV′	6	6·28	3·23	1·28	+ ·09	+ ·01	6·38	3	8·33 ± (·82)	5	+ ·04 ± ·060	6	5·75 ± ·083	XV′
XVI	13	6·66	3·43	1·32	+ ·02	− ·01	6·68	9	8·89 ± ·26	15	+ ·03 ± ·043	22	5·68 ± ·042	XVI
XVII	14	7·01	4·34	1·30	− ·29	·00	6·72	8	8·63 ± ·46	14	− ·11 ± ·025	15	5·81 ± ·054	XVII
XVIII	12	7·06	4·63	1·22	− ·40	+ ·03	6·69	9	9·33 ± ·50	13	− ·08 ± ·024	16	5·84 ± ·041	XVIII
XIX	1	6·6	4·52	1·0	− ·36	+ ·11	6·35	3	9·33 ± (·82)	4	− ·08 ± ·040	5	5·81 ± ·08	XIX
XXI	1	8·8	5·44	1·5	− ·68	− ·07	8·05	2	14·00 ± (1·00)	8	− ·20 ± ·030			XXI

Werte von $\Delta c/\Delta$ atm wurden graphisch ausgeglättet, und die in Tab. 15 angegebenen Zahlen erhalten. Da ein Stern für jede durchschienene senkrechte Atmosphärendicke visuell etwa um ·2 Sternengrößen dunkler wird, beträgt $\Delta c/\Delta$ atm allein aus diesem Grunde ·07. Der übrigbleibende Teil von $\Delta c/\Delta$ atm rührt von Farbenänderung (Roterwerden) durch selektive Extinktion der Atmosphäre her.

Tabelle 15.

Farbenzahl c	2·0	2·8	3·6	4·0	5·2	7·0
$\Delta c : \Delta$ atm	·75	·60	·50	·45	·40	·36

In Säule X finden sich Mittelwerte der Farbenangaben nach Potsdam, indem nur die Sterne nördlich von + 20° Decl. in Betracht gezogen wurden, da die Farbenangaben für Sterne zwischen o und + 20° Decl. mit den erstgenannten nicht gleichwertig sind[29].

Ferner habe ich (Säule XII) für jede Spektralklasse Mittelwerte der Differenzen zwischen den Sterngrößen nach Potsdam und Harvard berechnet. Die 8 Sterne der Klasse XXI (Type IV) sind nicht alle in Antonia C. Maurys Arbeit erwähnt.

In Säule XIV sind die früher (Tab. 1) angegebenen Sterngrößen nach dem Draper Catalogue für die Harvard Sterngröße 4·5 zum Vergleiche wiederholt aufgeführt. —

Von den Spektralklassen VII und VIII (oder *A*) ausgehend wächst die Rotheit stetig mit steigender Klassennummer aber auch nach den vorhergehenden Klassen hin zeigt sich ein mehr oder weniger ausgeprägtes Ansteigen der Rotheit[31]. Ob dieses aber auf einem wirklichen Farbenunterschiede zwischen den Orion- und den Sirius-Sternen beruht oder in selektiver Extinktion im Weltraum des Lichtes der sehr entfernten Orionsterne seine Ursache hat, bleibt noch zu entscheiden.

Hauptergebnisse von I und II.

1. Wenn wir die Sterne am Himmel aussuchen, welche uns heller als die 5. Größenklasse erscheinen und sie nach dem Aussehen ihrer Spektren in Gruppen teilen, so finden wir, daß die Mehrzahl der Gruppen sich in einer kontinuierlichen Reihe anordnen lassen. Beim Durchlaufen dieser Reihe ändert sich das Spektrum anscheinend in einer Weise, welche mit der gewöhnlichen Auffassung der Sternentwicklung wohl vereinbar ist. Wenn man aber für jede

dieser Gruppen die mittlere auf gleiche Sterngröße reduzierte Eigenbewegung oder Parallaxe berechnet, so zeigen diese Größen nicht ein stetiges Anwachsen mit der Rotheit des Spektrums als man erwarten müßte. Zwar wachsen von den Orionsternen ausgehend die red. Eigenbewegungen und Parallaxen etwa bis zur Spektralklasse *G* (wozu unsere Sonne gehört), werden aber für die folgenden rötlicheren Klassen (*K* und *M*) annähernd konstant. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß in den Gruppen *K* und *M* auch solche Sterne vorhanden sind, deren red. Eigenbewegungen und Parallaxen den erwarteten entsprechen. Wenn wir so, anstatt die Sterne, welche am Himmel heller als die der 5. Größe erscheinen, auszusuchen, die Gesamtzahl der Sterne betrachten, welche in einem bestimmten Raumteil des Weltraums vorhanden sind (z. B. eine Parallaxe von mehr als $0''.1$ haben), so zeigen diese Sterne eine Abhängigkeit zwischen Spektrum und auf die Sterngröße 0 reduzierter Parallaxe, welche bei sehr wenigen Ausnahmen mit der gewöhnlichen Auffassung der Sternentwicklung übereinstimmt. Die absolut hellen *K*- und *M*-Sterne, welche bei der ersterwähnten Auswahl (heller als die der Größe 5) so stark überwiegen, sind im Vergleiche mit den absolut dunklen Sternen derselben Spektralklassen selten pro Volumeinheit des Weltraums.

Unter den Sternen mit einer Parallaxe von mehr als $0''.1$ sind wenigstens $^4/_5$ absolut dunkler als unsere Sonne.

2. Die *c*- und *ac*-Sterne von Antonia C. Maury (Remark 40 von Annie J. Cannon) bilden keine Unterabteilung, sondern eine oder mehrere Hauptgruppen.

Die Eigenbewegungen (und Parallaxen) der reinen *c*-Sterne sind unmerklich klein.

Anmerkungen.

1) Fortsetzung der Notiz mit gleichem Titel in dieser Zeitschr. Bd. III. 1905. S. 429.

2) Bg = Bergstrand, C = Chase, Ct = Curtis, E = Elkin, F = Flint, G = Gill, J = Jost, K = Kapteyn, Ks = Kostinskii, P = Peter, Pr = Pritchard, S = Schlesinger, Sch = Schur, Sm = Smith, u. a. = und andere.

3) Mit m_r wird die auf Einheit von Masse (Sonne) und Parallaxe (1″) reduzierte Sterngröße bezeichnet (Tab. 5 u. 8), während m_r' die nur auf Einheit von Parallaxe reduzierte Sterngröße bedeutet.

4) Es ist W = Weiß, G = Gelb, R = Rot und die Reihenfolge der Zwischenstufen W°, W^+, GW^-, GW°, GW^+, WG^-, WG°, WG^+, G^-, G° usw.

5) Vgl. diese Zeitschr. Bd. **III.** 435.

6) Die Parallaxe dieses Sternes wurde von Pritchard und Smith übereinstimmend zu $0''.1$ gefunden, was sowohl für einen *c*-Stern als auch bei unmerklich kleiner Eigenbewegung unerwartet viel ist.

7) Ähnliches gilt für Groom. 1830. Es ist: $m_H = 6.47$, $\pi_{abs} = 0''.091$ (F u. a.), $m_r' = + 1.27$, D.C.-Spektrum A?, Potsdam-Farbe WG⁻, Farbenäq. m_D für $m_H = 4.5$ gleich 5.27, $\mu = 7''.04$ jährlich.

8) Alles dies gilt aber, wie gesagt, nur, wenn man die Sterne über eine gewisse Helligkeit am Himmel aussucht. — Außerdem würde das Bild der Abhängigkeit zwischen Spektralklasse und zu gleicher Sterngröße reduzierter Eigenbewegung sich erheblich ändern, falls ultraviolette statt visuelle Helligkeiten benutzt wären.

9) Die Spektren der Klasse XIII*a* (F8G) sind in dem D.C. fast alle F genannt (nicht G, wie Pannekoek, l. c.,[11]) S. 140 annimmt). Daß ein Spektrum (D.C. 4637) dieser Gruppe in dem D.C. zur *A*-Klasse gezählt wurde, zeigt an, daß Verwechslung der Spektraltypen I und II, jedenfalls bei schwachen Sternen, möglich ist, was bei der Deutung der Tab. 6 zu erinnern ist. Der Stern D.C. 4637 hat jedoch die Anmerkung: Image very poor and faint. On first examination spectrum E.

10) W. H. S. Monck, Astronomy and Astrophysics **XI.** 874.

11) A. Pannekoek, The luminosity of stars of different types of spectrum. K. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings of the Meeting of June 30. 1906.

12) Vgl. diese Zeitschr. Bd. **III.** 432.

13) Lick Obs. Bull. **6.** 1901. 31.

14) Vgl. J. Scheiner, Die Spektralanalyse der Gestirne. Leipzig 1890. S. 287.

15) Aus demselben Grunde muß der Stern *OΣ* 269 aus Tab. 5 gestrichen werden.

16) The lines are narrow with sharp edges. The intensities of some lines differ from those in the typical star.

17) Der *ac*-Stern *α* Ursae minoris (Polarstern, XIII*ac*) ist ein spektroskopischer Doppelstern kurzer Periode (3.9683 Tage) und der Exzentrizität .2. Im Jahre 1891, bevor die erwähnten Umstände bekannt waren, vermutete Pannekoek[11]) Veränderlichkeit von *α* Urs. min. mit einer Periode von ein wenig unter 4 Tagen. Der Polarstern ist wiederholt als Vergleichsstern bei Sternphotometrie (Pritchard, Pickering) benutzt worden. Unter Voraussetzung der spektroskopisch gefundenen Periode habe ich vergebens versucht, teils aus Pritchards Photometria Oxoniensis, teils aus Pickerings Vergleichen zwischen *α* und *β* Ursae minoris Veränderlichkeit des Polarsternes nachzuweisen. (Jedoch verdient es bemerkt zu werden, daß Pickerings größte Differenzen [$- 0^m.2$] zwischen *α* und *β* Urs. min. während der Zeit von Mitte 1880 bis Mitte 1881 auf die folgenden Tage fallen: 1880 Jan. 247.4, 259.4, 267.4, 279.4, 286.3, 298.3, 338.4 und 441.4, was gut mit der Periode 3.9683 vereinbar ist.)

18) Unter der Voraussetzung, daß die Eigenbewegung dieser Sterne 0 ist, findet man den mittleren Fehler der angegebenen Eigenbewegungen in Deklination zu $\pm 0''.0075$ jährlich und in Rektaszension $\pm 0''.0046$ jährlich.

19) Ungenauigkeit in der Bestimmung der kleinsten Eigenbewegungen würde auf die Veränderlichkeit von $2 r / q$ mit der Spektralklasse die entgegengesetzte Wirkung haben.

20) H. Kobold, Der Bau des Fixsternsystems. Braunschweig 1906. S. 132 ff.

21) Durch dieses Verfahren wird die störende Wirkung extremer Eigenbewegungen beseitigt.

22) Durch Aufnahme von γ Andromedae auf speziell ultraviolettempfindliche Platten (photo-mechanische von Unger & Hoffmann) habe ich die beiden Komponenten nahe gleich stark erhalten (25 cm Refraktor der Urania-Sternwarte). Die visuelle Sterngrößendifferenz beträgt $\Delta m_H = 2{\cdot}72$.

23) Das Doppelsternsystem 61 Cygni. Nova acta reg. soc. sc. Upsalensis. Ser. IV. Vol. **I.** Nr. 3. 1905. 97.

24) Die Sterngrößen der beiden Komponenten betragen nach Harvard 5·38 und 6·18, nach Potsdam 5·44 und 6·08. Die Differenz $\Delta m_P - \Delta m_H = -{\cdot}16$ ist damit in Übereinstimmung, daß Potsdam die roten Sterne im Vergleiche mit Harvard relativ hell angibt.

25) Astr. Nachr. Nr. 4134. Bd. **173.** 1906. 83. Fußnote zu H. E. Lau, Messungen von ξ Ursae majoris.

26) Astr. Nachr. Nr. 4078. Bd. **170.** 1906. 341.

27) Astr. Nachr. Bd. 3657—58. Bd. **153.** 1900. 141.

28) Ibid. Nr. 3940. Bd. **165.** 1904. 55.

29) Der Farbenunterschied zwischen W und R ist etwa $^4/_3$ mal so groß für die Sterne nördlich von + 20° Decl. als für die zwischen 0 und + 20° Decl.

30) Für α Lyrae ist $m_H = {\cdot}14$, $\pi_{abs} = {\cdot}''09$ (Elkin) $m_r' = -5{\cdot}09$, D.C.-Spektrum A, Potsdam-Farbe W°, $\mu = {\cdot}''36$ jährlich. Von Antonia C. Maury wird sein Spektrum mit α Canis majoris zusammen zu der Klasse VII*a* gezählt, jedoch u. a. mit der Bemerkung, daß die Orionlinie ·44718 vorhanden ist, was von Frost (Astrophys. J. **23.** 1906. 264) bestätigt wird. J. Scheiner [l. c.,[14]) S. 267] setzt in der Entwicklungsreihe entschieden α Lyrae vor α Canis majoris, womit der Unterschied ihrer m_r'-Werte (bzw. − 5·09 und − 3·69) übereinstimmt.

31) Die (unkorrigierten) Farbenzahlen von Möller (A. N. 3980; E. Gore, The Observatory 1906, 360) für nur 169 Sterne, welche heller als die der Größe $4^1/_2$ sind, zeigen von solchem Verhalten nichts.

32) In dem Draper Catalogue ist das Spektrum von 14 Sternen mit G? bezeichnet. 9 davon kommen in Antonia C. Maurys Werke vor, wo sie sich entweder als *c*- (δ Canis maj., *d* Draconis, ϱ Cassiopeiae) und *ac*-Sterne (ν Persei, *c* Navis, η Aquilae) oder als solche mit zusammengesetztem Spektrum (*o* Leonis, ε Bootis, γ Capricorni) zeigen. Die übrigen 5 sind:

	AR 1900	Decl. 1900	m_H	Galaktische Breite	Jährliche Eigen-bewegung
τ Ceti . . .	1h 39·5m	− 16° 28′	3·65	− 73°	″1·935
	1 40·4	+ 63 22	5·64	+ 1	·69
61 Ursae maj. .	11 35·7	+ 34 46	5·28	+ 74	·16?
113 Herculis. .	18 50·5	+ 22 32	4·56	+ 8	·006
α Sagittae . .	19 35·6	+ 17 47	4·37	− 3	·022

33) Von 9 Sternen, für welche eine Radialgeschwindigkeit von mehr als 70 km/sek gefunden wurde, gehört keiner mit Sicherheit dem Spektraltypus I an: μ Cassiopeiae, − 97 km/sek, Spektrum H. Groombridge 1830, − 96, A?.[7]) ϑ Canis

majoris, + 96, M?. δ Leporis, + 95, K. η Cephei, − 87, K. ε Andromedae, − 84, H. ι Pegasi, − 76, I?. ζ Herculis, − 72, G. φ_2 Orionis, + 97, H.

34) Das geologische Alter der Erde ist von der Größenordnung 10^8 Jahre, während welcher Zeit die Sonne bei der jetzigen Geschwindigkeit von 20 km/sek etwa 7×10^6 km oder 7000 Lichtjahren zurückgelegt haben würde. Diese Strecke, welche einer Parallaxe von $''.0004$ entspricht, ist von derselben Größenordnung wie die geschätzten Dimensionen des sichtbaren Milchstraßensystems. Diese Zahlen und die Richtung der Sonnenbewegung sind mit der Annahme vereinbar, daß die Sonne dem großen Orionnebel entstammt.

35) Die schwächere Komponente von Doppelsternen wurde nur dann in Tab. 6a aufgeführt, wenn ihr Spektrum oder ihre Farbe (Potsdam) bekannt war (α Centauri B, 61 Cygni B).

36) Mit den früher benutzten Bezeichnungen hat man:

$$\frac{\alpha^3}{P^2 \pi^3} = \frac{M_1 + M_2}{\odot},$$

woraus für $M_1 + M_2 = \odot$ $\quad \pi_h = \alpha P^{-2/3}.$

37) Nach den Spektren und Sterngrößen könnte man die Parallaxe der Plejaden zu $''.0085 \pm ''.002$ veranschlagen. Dieser Wert ist mit der jährlichen Eigenbewegung von $''.053$ vereinbar.

38) Astr. Nachr. 3587—88. Bd. **150.** 1899. 193.

39) Vgl. Eugène Ch. Gaultier, Bull. soc. astr. de France 1900 und 1901.

40) Alle *c*- und *ac*-Sterne ausgeschlossen.

41) Zwischen den Parallaxen von Flint einerseits und von Chase, Elkin und Smith anderseits scheint ein systematischer Unterschied zu bestehen. Für 28 Sterne finde ich im Mittel $\pi_{C, E, Sm} - \pi_F = ''.024 \pm ''.015$ (m. F. des Mittels).

42) Die Doppelsterne, welche aus je einer Komponente der Spektraltypen I und II bestehen (vgl. Tab. 4), zeigen an, daß solche systematische Unterschiede jedenfalls nur für einen Teil der zu den beiden Typen gehörigen Sterne bestehen können.

43) Die wenigen einigermaßen sicher bekannten Eigenbewegungen für Sterne des Spektraltypus IV (Pickerings Klasse *N*) sind sehr klein, was mit der Konzentration dieser Sterne gegen die Milchstraße in Einklang ist. Demgemäß sollten auch die Sterne dieser Klasse absolut hell sein.

44) Es muß bemerkt werden, daß die Doppelsterne o_2 Eridani, μ Herculis und γ Andromedae physisch mit einem helleren Hauptstern verbunden sind.

45) Neuerdings (Month. Not. 1907, Jan., S. 132) haben Russell und Hinks für *o* Ceti (Mira) eine Parallaxe von $''.136 + ''.008 = ''.144$ gefunden. Dieser Stern wäre somit in Tab. 6 aufzunehmen. Für die maximale Helligkeit $m = 1.6$ bekommt man hiernach $m_r' = -2.6$. Die Eigenbewegung beträgt $''.23$ jährlich.

46) Entsprechend der Annahme, daß die Sterne unter sich nicht sehr an Masse verschieden sind, müssen Doppelsterne, für welche es schon jetzt möglich ist, Bahnelemente zu berechnen, uns relativ nahe sein, wodurch erklärt wird, daß unter diesen kaum einer (ε Hydrae?) zu den hellen roten Sternen gehört.

Der helle K-Stern γ Andromedae ist einer engen Duplizität verdächtig (H. Struve, Publ. de l'obs. Nicolas XII, 24). Auch scheint seine Radialgeschwindigkeit veränderlich (− 7.1 km/sek Lord, − 12.0 Potsdam, − 15.1 Adams). Vielleicht ist hier eine nahe Möglichkeit, m_r-Werte eines Sternes der hellen roten Gruppe zu finden.

47) Für die Sterne δ Cephei, ζ Geminorum und η Aquilae sollten die Parallaxen demnach der Größenordnung ·005″ sein.

48) Die beiden Arbeiten von A. Pannekoek: Die Farben der Gestirne, Mitt. d. Ver. v. Freunden d. Astronomie u. kosm. Physik. X. Jahrg. 1900. Heft 10, und The relation between the spectra and the colours of the stars, Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Proc. of the Meeting of oct. 27. 1906 wurden mir erst nachdem vorliegendes geschrieben war, bekannt.

Von Osthoffs Sternen habe ich auch alle Veränderlichen ausgeschlossen, wodurch die Abweichungen von Pannekoeks Zahlen z. T. erklärt werden. (Vgl. Tab. 14, Säule II.) Die in der Spektralklasse V vorkommenden 6 Plejadensterne habe ich alle mitgenommen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1906.)

Zur Geschichte des latenten photographischen Bildes.

Von F. Emich.

Im Jahre 1894 hat Franz Kogelmann in einer Broschüre *„Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes“* [1]) sehr interessante Versuche beschrieben, welche nur wenig bekannt geworden sind. Sie haben ihn u. a. zur Aufstellung einer Theorie über den Unterschied zwischen dem Wesen des normalen und dem des solarisierten Bildes geführt, welche besagt, daß das Licht bei diesem auch solche Bromsilbermoleküle verändert, die im *Innern* des Korns liegen, während sich die Veränderung bei jenem hauptsächlich auf die *Oberfläche* erstreckt. Obwohl diese Theorie durch, wie mir scheint, sehr einleuchtende experimentelle Gründe gestützt wird, ist sie von neueren Autoren, die über das solarisierte Bild gearbeitet haben, nicht berücksichtigt worden.[2])

Ich glaube deshalb nicht nur eine Pflicht der Pietät zu erfüllen, sondern auch den Fachgenossen einen kleinen Dienst zu erweisen, wenn ich ihre Aufmerksamkeit auf das in Vergessenheit geratene, äußerst gediegene Werkchen des leider schon verstorbenen Forschers lenke.

1) Zu beziehen von Knapps Verlagsbuchhandlung in Halle a. S.

2) Vgl. z. B. Herman Weisz, Solarisation in Bromsilberschichten, Z. f. physik. Chemie **54.** 1906. 305.

Graz, Februar 1907.

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

H. Keßler. Lehrbuch der praktischen Photographie. VI., völlig neu bearbeitete Aufl. 331 S. mit 141 in den Text gedruckten Abbildungen und 8 Tafeln. Leipzig, J. J. Weber, 1906. (Webers Illustrierte Handbücher, Bd. 40.) M. 4,50.

Das leicht verständliche, dabei ohne unnütze Breiten verfaßte Lehrbuch bespricht Konstruktion und Behandlung der Kamera und der Objektive, die Methodik der Aufnahme, die Negativ- und Positivverfahren, wobei auch die seltener angewendeten Prozesse (nasses Kollodium-, Ferrotypie-, sowie die Eisensalz-, Pigment-, Gummidruck-, Ozotypieverfahren usw.) eingehend berücksichtigt werden. Die Vergrößerungsmethoden, die Stereoskopie, die Dreifarbenphotographie und auch die photomechanischen Reproduktionsverfahren sind ebenfalls klar beschrieben. Die instruktiven Abbildungen sind vorzüglich ausgeführt, die farbigen Tafeln von hervorragender Schönheit. K. Schaum.

Agenda Lymière 1907. 404 S. Paris, Gauthiers-Villars. Fr. 1.—.

Das vorliegende Taschenbuch enthält eine Übersicht über die Entwicklung und die gegenwärtige Tätigkeit der Firma A. Lumière & fils, eine große Anzahl erprobter Rezepte, Tabellen, ein Verzeichnis der von der Firma hergestellten photographischen Platten, Films, Papiere, Chemikalien, Apparate etc. K. Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Carl Zeiß, Jena. Prospekt über Tessare. Tessar 1 : 3,5; Gesichtsfeld des ebenen und völlig scharfen Bildes 35°. Für Kinematographie (kurze Brennweite), Porträt, Projektion undurchsichtiger Objekte (lange Br.). Tessar 1 : 4,5; Gesichtsfeld des ebenen etc. Bildes 55°; für kurze Momentaufnahmen (kurze Br.), Gruppen, Porträt, Projektion (lange Br.). — Mehrere Reproduktionen, darunter eine wohlgelungene Dreifarben-Porträtaufnahme, zeugen von der hohen Leistungsfähigkeit dieser Objektive.

Dr. R. Krügener, Frankfurt a. M. Haupt-Preisliste Nr. 21 über Delta-Kameras, 55 S., mit zahlreichen Reproduktionen vortrefflicher Aufnahmen. — Auszug aus der Spezialliste F über photographische Präparate. 8 S.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 4.

Über die Farben ungetonter photographischer Schichten.

Von Karl Schaum und Eduard Schloemann.[1])

Mit 5 Figuren.

I. Zur Theorie der Farben.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über die Struktur photographischer Schichten (vgl. z. B. K. Schaum und V. Bellach Phys. Z. **4**, 4. 177. 1902) schien es wichtig festzustellen, welche Ursache den oft sehr lebhaften Farben ungetonter photographischer Präparate zugrunde liegen. F. Kirchner und R. Zsigmondy[2]) haben für nicht geschichtete Lippmann-Emulsionen und für Goldgelatine die Frage auf Grund der Planckschen Resonatorentheorie zu entscheiden versucht. Da sich ihre Untersuchungen auf fast kornlose Schichten (Lippmann-Emulsionen bzw. Goldgelatine) bezogen, schienen Versuche an den relativ grobkörnigen Systemen, die aus Bromsilber- bezw. Chlorsilber-Emulsionen u. a. entstehen, sehr wünschenswert. Um zum Vergleich recht feinkörnige Präparate studieren zu können, haben wir ferner aus Silbernitratgelatine und auf Celloidinpapier farbige Schichten hergestellt. Es ergaben sich mancherlei Resultate, die vielleicht einer näheren theoretischen Diskussion von seiten berufener Kenner der Resonatorentheorie würdig wären. Wir wollen im folgenden nur eine kurze Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten der Farbenentstehung an ungetonten photographischen Schichten geben und vorwiegend die Entstehung sowie das Verhalten intensiv gefärbter Präparate beschreiben.

Bekannt sind die rötlichen bis violetten Töne an Diapositiven, der „dichroitische Schleier“ bei Negativen, die verschiedenartigen Farben bei Entwicklungspapieren, besonders bei Lenta- und Pala-Papier, die braunen etc. Nuancen ungetonter Celloidinschichten und die bei der Reduktion von Silbernitratgelatine auftretenden Färbungen. Man begnügt sich gewöhnlich damit, als Farbenursache das Vorhandensein verschiedener „Silbermodifikationen“ anzugeben, und oft

wird dabei an polymorphe Modifikationen gedacht; nun ist allerdings Polymorphismus bei verschiedenen Metallen (z. B. beim Zinn) nachgewiesen und auch beim Silber behauptet worden; die mannigfaltigen Farben von Silbergelatine etc. jedoch auf die Anwesenheit verschiedener polymorpher Silbermodifikationen zurückzuführen, ist aus zahlreichen Gründen unmöglich; u. a. erscheint es ausgeschlossen, daß Belichtungs- und Entwicklungsdauer für das Auftreten gewisser Formen bestimmend sein sollten; auch sind zahlreiche Erscheinungen, wie der umkehrbare Farbenwechsel beim Quellen auf diesem Wege nicht zu erklären.

Carey Lea hat mehrere intensiv gefärbte Arten von Silber beschrieben, deren Existenz in den farbigen, photographischen Schichten öfters angenommen worden ist; wie A. Lottermoser[3]) gezeigt hat, handelt es sich bei diesen Modifikationen um Erscheinungsformen des kolloidalen Silbers. Will man die Anwesenheit dieser Formen in photographischen Schichten annehmen, so ist damit die Frage nach der Farbenursache natürlich nicht gelöst, sondern nur verschoben; während polymorphe Modifikationen, wie wir z. B. am Quecksilberjodid sehen, sehr wohl differente Körperfarben haben können, bedarf die Ursache der Färbung verschiedener kolloidaler Formen eines Metalles (sofern es sich nicht um geringe Mengen von Beimengungen handelt), noch der Aufklärung, für welche wohl ähnliche Gesichtspunkte maßgebend sein werden, wie für unsere Frage.

Die Diskussion über die Möglichkeiten der Farbenentstehung an ungetonten photographischen Schichten wollen wir an der Hand der von F. Kirchner und R. Zsigmondy an Lippmann-Emulsionen bzw. an Goldgelatine, sowie von uns vorwiegend an Präparaten aus Bromsilber- bzw. Chlorbromsilber-, sowie an Silbernitrat-Gelatine gewonnenen Versuchsergebnissen durchführen.

1. *Körperfarben* der gewöhnlichen Art kommen nicht in Betracht, da die in Frage stehenden Präparate im durchfallenden und im reflektierten Licht verschiedene Farben zeigen, wie die Stoffe mit selektiver Absorption, bei denen die sogenannten Oberflächen- bzw. Schillerfarben auftreten (siehe 4.a) (vgl. die Bezeichnung „dichroitischer Schleier“ für eine hierhergehörige Farbenerscheinung). Zudem können gefärbte organische Verbindungen, wie Oxydationsprodukte des Entwicklers nicht die Ursache der Färbungen sein, da auch beim Hervorrufen mit Ferrooxalat die verschiedenartigsten Töne entstehen.

2. *Interferenzfarben* — durch Bildung stehender Wellen erregt —

können, wie schon F. Kirchner[4]) hervorhebt, aus zwei Gründen nicht in Betracht kommen: einmal ist die Struktur der Schichten eine völlig ungeordnete, ferner aber müßte, falls derartige Interferenzerscheinungen maßgebend wären, bei der Quellung das Absorptionsmaximum gerade nach Rot verschoben werden, während das Umgekehrte der Fall ist, (vgl. S. 117). Über die Möglichkeit anderer Interferenz- (bzw. Beugungs-)Farben, siehe S. 116.

3. *Farben trüber Medien* können bei der Mannigfaltigkeit der Töne, zumal bei den intensiv blauen Durchlaßfarben (S. 117), nicht in Betracht kommen.

4. *Optische Resonanzfarben* liegen nach Ansicht von F. Kirchner und R. Zsigmondy, welche eine wesentliche Mitwirkung von Interferenz oder Beugung für ausgeschlossen halten, bei den Lippmann-Emulsionen und den Goldgelatinepräparaten vor. Wir wollen erörtern, ob auch die Färbungen unserer grobkörnigen Schichten, sowie diejenigen der Silbernitratgelatine, der Celloidinbilder etc. auf optische Resonanz zurückgeführt werden können. Wir wollen unterscheiden zwischen: a) *molekularer Resonanz*, bei der jede einzelne Molekel als Resonator wirkt, und b) *Teilchenresonanz*, bei der größere Komplexe als Ganzes schwingen. Diese letztere Art optischer Resonanz wollen wir noch trennen in: α) *Resonanz mit großen Resonatoren*, deren Dimension (ungefähr) der halben Wellenlänge der betreffenden Lichtart oder einem Vielfachen derselben entspricht, und β) *Resonanz mit kleinen Resonatoren*, deren Dimension erheblich geringer ist als die halbe Wellenlänge des Lichtes. Diese letztere Trennung möchten wir durchführen, da in der Literatur bisweilen bei der Besprechung optischer Resonanz als selbstverständlich angenommen worden zu sein scheint, daß die Größe des Resonators mit der halben oder ganzen Wellenlänge der zurückgeworfenen Strahlen übereinstimmt.

a) *Molekulare Resonanz*, die z. B. zur Entstehung der Oberflächenfarben Veranlassung gibt, ist, wie F. Kirchner[5]) gezeigt hat, ausgeschlossen, da der Farbenumschlag kaum zu erklären wäre, und da man z. B. Gold in Glas so fein verteilen kann, daß das System völlig farblos erscheint.

b) *Teilchenresonanz* ist bei den in Frage stehenden Präparaten viel wahrscheinlicher; ehe wir näher untersuchen, welche Art der Teilchenresonanz vorliegen kann, wollen wir anführen, daß die Schwingungsdauer des einzelnen Resonators abhängt: 1. von seiner Größe; 2. von der gegenseitigen Entfernung der Resonatoren (durch

welche die Dämpfung bedingt wird); 3. von der Natur (besonders der Dielektrizitätskonstante) des umgebenden Mediums. Nun liegt eine beträchtliche Schwierigkeit für die Erklärung der vorliegenden Farbenerscheinungen durch Teilchenresonanz in der schon von Faraday[6]) an Goldgelatine beobachteten Tatsache, daß die Farbe von der Masse der einzelnen Partikelchen in weiten Grenzen unabhängig ist. Unsere Versuche über Abschwächung und Verstärkung der photographischen Schichten, also über Verkleinerung und Vergrößerung der Silberkörnchen haben — von einer bemerkenswerten Ausnahme abgesehen (S. 120) — fast völlige Unabhängigkeit der Farbe von der Silberkorngröße ergeben. Kirchner erklärt[7]) die auffallende Erscheinung an Goldgelatine folgendermaßen: „Wenn wir mehrere Teilchen wie die Blätter eines Buches aufeinanderlegen, so können wir die Masse derselben vervielfachen, ohne die Schwingungsdauer wesentlich zu beeinflussen, wenn nur die Dicke der Blättchen klein gegen ihren Durchmesser bleibt.“ Nun wird durch die Abschwächung bzw. Verstärkung nicht nur die Dicke, sondern auch die Flächenausdehnung der kleinen Silberlamellen geändert, wie z. B. C. Kaiserling,[8]) K. Schaum und V. Bellach,[9]) W. Scheffer[10]) u. a. durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt haben. Hier bleibt unseres Erachtens eine Schwierigkeit bestehen, deren Beseitigung wir von berufenerer Seite erhoffen. Allerdings muß hierbei folgendes beachtet werden. Oft durchläuft die Schicht beim Entwickeln verschiedene Farbentöne; auch hat Lüppo-Cramer bei sekundärer Hervorrufung von Chlorsilbergelatine mit silbersalzhaltigem Metol (nach primärem Fixieren) eine starke Abhängigkeit der Farbe von der Entwicklungsdauer festgestellt.[11]) Da nun mit diesen Prozessen eine Kornvergrößerung verbunden ist, könnte man in den erwähnten Tatsachen einen Widerspruch gegen die behauptete Belanglosigkeit der Teilchengröße für die Farbe erblicken. Dazu kommt noch die an einem bestimmten Präparate beobachtete, sehr auffällige Farbenänderung bei der Abschwächung (vgl. S. 120). Wir glauben annehmen zu dürfen, daß in allen diesen Fällen nicht eine Änderung der Größe, sondern eine Variierung des Abstandes der Teilchen der Farbenänderung zugrunde liegt, da ja die Möglichkeit der erheblichen Vergrößerung oder Verkleinerung der Resonatoren ohne Beeinflussung des Farbentones zweifellos von Faraday, Kirchner und Zsigmondy sowie von uns nachgewiesen ist.

Wir wollen uns nun zu der Frage nach der Größe der Resonatoren wenden.

α) *Teilchenresonanz mit großen Resonatoren* ist von H. Rubens und E. L. Nichols[12]) für ultrarote Wellen an Silberstreifen nachgewiesen worden; um mit diesen Resonatoren, die sich analog wie eine offene Pfeife verhalten, gute Reflexion zu bekommen, muß die Längsdimension mit der Schwingungsrichtung der elektrischen Komponente der Strahlung zusammenfallen. Weicht die Gestalt der Resonatoren wesentlich von der Streifenform ab, bleibt also die Querdimension nicht klein gegenüber der Längenausdehnung, dann werden die Verhältnisse verwickelter und vor allem nimmt das Reflexionsvermögen infolge starker Dämpfung ab; besonders ist dies der Fall, wenn auch die Dicke des Systems wächst, dasselbe sich also der Würfel- oder Kugelform nähert. Bei unseren Präparaten handelt es sich nun ebensowenig wie bei den Kirchner-Zsigmondyschen um das Vorhandensein streifenförmiger Resonatoren; ist schon aus diesem Grunde die sehr kräftige Reflexion kaum auf die in Frage stehende Art der Teilchenresonanz zurückzuführen, so erscheint dies — wenigstens für die Goldgelatine — erst recht auf Grund der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse Kirchners und Zsigmondys ausgeschlossen; bei den Lippmannschichten sowie bei unseren Präparaten liefert das mikroskopische Studium wenigstens keinen Wahrscheinlichkeitsbeweis für derartige Resonanz. Zudem sei noch bemerkt, daß gegen die von Wood, Kossonogoff, Bock[13]) u. a. an Natrium- bzw. Wassertröpfchen, an Schmetterlingsflügelschuppen, Anilinfarbenpartikelchen u. a. vermuteten optischen Resonanzwirkungen von verschiedenen Seiten zutreffende Einwendungen erhoben worden sind.[14])

β) *Teilchenresonanz mit kleinen Resonatoren* wird von F. Kirchner und R. Zsigmondy für die von ihnen untersuchten Präparate als Farbenursache angenommen. Diese Auffassung ist von den genannten Forschern besonders eingehend an der Goldgelatine geprüft worden. Die mikroskopische Untersuchung dieses Präparates ergab, daß in farbloser Gelatine-Grundmasse kleine gefärbte Klümpchen eingelagert sind, die — wie das Verhalten der Schicht beweist — Suspensionen von ultramikroskopischen Goldpartikeln in Gelatine darstellen; jedes Klümpchen dürfte hundert bis tausend derartiger Metallkörnchen enthalten. Maßgebend für die Farbe ist vor allen Dingen der gegenseitige Abstand dieser als Resonatoren wirkenden Goldpartikel; die Theorie einer solchen Art von Resonanz hat M. Planck[15]) entwickelt. Das Verhalten der Goldgelatine beim Quellen, sowie beim Verdünnen durch Gelatinezusatz stimmt mit den Forderungen der

Planckschen Theorie überein: das Quellen ändert den Abstand der Metallpartikel innerhalb der Gelatine-Gold-Klümpchen, deshalb wird die Farbe variiert (und zwar unter Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Blau). Die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums (vgl. S. 112) ist von weit geringerem Einfluß, als die Erhöhung des Resonatorenabstandes. Die Verdünnung des Goldpräparates durch Zusatz von Gelatine vergrößert nur die Entfernung der Klümpchen voneinander, nicht aber den Partikelabstand. (Es sei dabei bemerkt, daß nach Kirchner und Zsigmondy sich auch in reiner Gelatine Klümpchen vorfinden; diese scheinen besonders zur Aufnahme von festen Fremdkörpern geeignet und werden offenbar durch Konzentrationsänderung der Grundmasse nicht beeinflußt.)

F. Kirchner und R. Zsigmondy konnten die Plancksche Theorie — wenigstens formell-qualitativ — an der Goldgelatine prüfen; dieses Präparat besitzt sowohl im trocknen wie im feuchten (gequollenen) Zustand ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektralgebiet. Bei unseren Versuchsobjekten aus Halogensilberemulsion bzw. Silbernitratgelatine ist dies, wie Figg. 3, 4 und 5 zeigen, nicht der Fall. Die in den ultraroten bzw. ultravioletten Gebieten vorhandenen Maxima sind, wie der Kurvenverlauf vermuten läßt, weit weniger scharf, wie die an Goldgelatine bezw. an Lippmann-Emulsionen beobachteten (für letztere sind zwei von F. Kirchner aufgenommene Kurven in Fig. 4 wiedergegeben). Das dürfte wohl auf folgende Umstände zurückzuführen sein. Die Goldgelatine enthält die relativ kleinsten Partikelchen, deren Größe nicht stark variieren wird; der Teilchenabstand ist bei ihr durchschnittlich größer als an den Silberpräparaten; durch diese Umstände sind die Bedingungen für verhältnismäßig scharfe Absorptionsmaxima gegeben. Bei Lippmann-Emulsionen und ganz besonders bei unseren Präparaten aus Halogensilbergelatine ist die Größe der Teilchenresonatoren beträchtlicher und nicht so einheitlich, ihr mittlerer Abstand geringer; daher sind die Maxima weniger scharf. Bei Silbernitratgelatine-Präparaten hatten wir schärfere Absorptionsmaxima erwartet; wie Fig. 5 vermuten läßt, sind dieselben jedoch auch wohl ziemlich breit. — Ob die verhältnismäßig großen Partikel, die wir bei mikroskopischer Betrachtung (vgl. Figg. 1 und 2) an unseren Präparaten aus Halogensilber-Emulsionen sehen, Silber-Gelatine-Klümpchen darstellen, oder ob sie nur grobe Silberpartikel repräsentieren, die neben sehr viel kleineren, von uns vielleicht kaum wahrgenommenen derartigen Klümpchen auftreten, können wir nicht entscheiden, doch sprechen

die bisweilen auftretenden Färbungen dieser Körner (S. 118) für erstere Annahme.

Durch Abschwächung und Verstärkung wird nach unseren Versuchen nicht lediglich die Intensität des durchgelassenen Lichtes geändert, sondern auch der Sättigungsgrad; daß dieser mit der Verstärkung wächst und umgekehrt, läßt sich vielleicht teils durch die Maximumverbreiterung, teils durch folgende Annahme erklären: Für die Silberpartikel ist eine gewisse minimale Größe erforderlich, um sie zu Resonatoren zu machen (vgl. die auf S. 111 erwähnten farblosen Goldpräparate); je geringer deren Anzahl nach der Abschwächung ist, desto weniger gesättigt erscheint die Farbe; umgekehrt werden durch Verstärken immer mehr Partikel auf die erforderliche Größe gebracht, und damit steigt die Sättigung der Färbung.

Während im allgemeinen die Farbennuance durch Abschwächen bzw. Verstärken nicht geändert wird, tritt bei den rubinroten Schichten, die mit Adurol erhalten waren (S. 120), beim Behandeln mit Persulfat (nach dem Trocknen) — nicht aber z. B. mit Farmerscher Lösung! — eine gesättigte blaue Farbe auf, die durch Verstärken in Violett übergeht. Man könnte diese merkwürdigen Tatsachen auf die bekannte Verschiedenheit in der Wirkung des Persulfates einerseits und der übrigen Abschwächer andererseits zurückführen wollen; dann bleiben aber immer noch folgende Erscheinungen unverständlich: Kaliumferrioxalat gibt auch eine — allerdings nicht so auffallende — Änderung des Tons (Rot → Purpur, S. 120); aber diese Phänomene treten nur bei den mit Adurol erhaltenen Präparaten auf; die mit Eisenoxalat etc. hergestellten roten Schichten geben dagegen bei derartiger Behandlung keine Nuancenänderung. Eine Erklärung des abweichenden Verhaltens der mit Adurol hergestellten Schichten vermögen wir nicht zu geben; es kommen jedenfalls die auf S. 113 besprochenen Beeinflussungen der Teilchenabstände in Betracht; warum eine solche aber nur bei den Adurolpräparaten eintritt, ist rätselhaft. Überhaupt liegen die Verhältnisse offenbar sehr kompliziert, wie auch die folgenden Tatsachen beweisen.

Während die aus Halogensilber-Emulsionen erhaltenen Schichten ein mit den Planckschen Forderungen einigermaßen vereinbares Verhalten zeigen, nehmen die aus Silbernitratgelatine hergestellten Präparate eine ganz abweichende Stellung ein. Zwar waren die Farbentöne, die wir erhielten, mit den an den anderen Schichten beobachteten nahezu identisch, wie auch Fig. 5 erkennen läßt; jedoch

konnten wir einen Farbenumschlag beim Quellen, der besonders bei den blauen Präparaten sonst so sehr charakteristisch ist, in keinem Falle erzielen. Die Konstitution der einzelnen Silbergelatinesysteme scheint also eine recht verschiedenartige zu sein.

Bei den ungetonten Celloidinschichten sind die Farbenänderungen durch Quellung wenig charakteristisch; da man aber meist die sich überhaupt nicht sehr deutlich ändernden gelben bis braunroten Nuancen erhält, vermögen diese Präparate nicht viel zu beweisen.

5. *Beugungs- und Interferenzfarben* (mit Ausschluß der durch stehende Wellen erregten, s. S. 110) sind nach F. Pockels[16]) bei den von R. W. Wood[13]) u. a. untersuchten Systemen nicht ausgeschlossen, da beim Befeuchten der Schichten in einzelnen Fällen (bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Beschlägen) ein mit der Resonanztheorie nicht übereinstimmender Farbenumschlag eintritt. Auch die bisweilen beobachtete Abhängigkeit der Reflexionsfarben vom Einfallswinkel und ganz besonders die schon oben als sehr merkwürdig hervorgehobene Belanglosigkeit der Metallkorngröße sprechen nach F. Pockels für das Mitwirken von Beugung und Interferenz. Ob die durch die Resonanztheorie schwer erklärbaren, im vorigen Abschnitt beschriebenen Erscheinungen an unseren Schichten sich ebenfalls durch Beugungs- bzw. Interferenzwirkungen interpretieren lassen, scheint uns allerdings zweifelhaft. — Auch C. Scotti[13]) sucht gewisse Fälle der in Frage stehenden eigentümlichen Färbungen (besonders die an Wassertropfen, Anilinfarben etc. beobachteten) durch Beugungsphänomene zu erklären.

II. Herstellung, Verhalten und Eigenschaften der farbigen Schichten.

Es lag uns zunächst daran, möglichst intensive und leicht reproduzierbare Färbungen herzustellen. F. Kirchner hatte folgende Durchlaßfarben an Lippmann-Schichten erhalten:

Rubinrot bis Braunrot mit Pyrogallol + NH_3 + KBr;
Grasgrün bis Olivgrün mit Amidol;
Grün mit Pyrogallol + NaOH;
Braunviolett mit Metol;
Violett bis Blau (schleierig) mit altem Metol (meist zufällig);
Purpur mit Rodinal + NH_3 + KBr.

Er fand, daß äußerst feines Korn die rote, gröberes die grüne Farbe begünstigt.

A) Versuche mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine.

Herstellung. Unsere ersten Versuche führten wir mit auf Glas gegossener Pala-Emulsion aus,[17]) doch waren die Färbungen nicht so intensiv, wie wir wünschten. Deshalb bemühten wir uns selbst, eine geeignete Emulsion herzustellen, und erhielten in der Tat ein Präparat, welches je nach Belichtungs- und Entwicklungsdauer mit Sicherheit folgende gut gesättigte Durchlaßfarben lieferte:

Entwicklungssubstanz:	*Ferrooxalat*	*Adurol*
	Rot	Rubinrot
	Orange	Blau
	Gelb	Violett
	Grün	Purpur

Mit Ferrooxalat kann man bisweilen auch blaue, purpurfarbige etc. Töne erhalten, die jedoch nicht sehr rein sind.

Die Reflexionsfarbe ist bei den roten Schichten deutlich grün; bei den andern tritt der komplementäre Charakter weniger zutage; bisweilen erschienen die Schichten (z. B. gewisse blaue) in der Aufsicht schwarz.

Die Emulsion hat ein ziemlich feines Korn und geringe Empfindlichkeit (man kann sie ohne Dunkelkammer verarbeiten). Die damit präparierten Glasplatten geben gute Deckung und (als Diapositive verwendet) schöne Farbeneffekte. Papiere, die mit unsrer Emulsion hergestellt wurden, zeigen in den Lichtern und in den Schatten (wenn sie sehr kräftig hervorgerufen werden) bisweilen (annähernd) komplementäre Töne (z. B. rote Lichter und grüne Schatten), da erstere die Durchlaß-, letztere die Reflexionsfarben liefern.

Verhalten beim Quellen. F. Kirchner fand, daß die Farbe der Lippmann-Schichten durch Quellung folgende Änderungen erleiden:

Trocken		*Nass*
Blau	⟶	Karminrot
(Grün	⟶	wenig geändert)
Purpur	⟶	Schmutziggrün.

Unsere Schichten zeigten die Übergänge:

Rot	⟶	Orange—Gelb
Gelb	⟶	Hellgelb
Grün	⟶	Hellgrün
Blau	⟶	Rot
Violett	⟶	Weinrot
Purpur	⟶	Hellrot.

Durch starke Gerbung kann man den Farbenumschlag verhindern.

Mikroskopische Untersuchungen.[18]) Während Kirchner und Zsigmondy bei den Goldpräparaten intensiv gefärbte, sehr kleine Gold-Gelatine-Klümpchen in *farbloser* Grundmasse beobachteten, zeigten unsere Schichten aus Bromsilbergelatine (bei der Untersuchung mit einem Seibert-Mikroskop, Okular 12, Homogen-Immersion $^1/_{12}$, Vergrößerung 2460 linear) fast alle *gefärbte* Grundmasse und relativ große Klümpchen (Körner). Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Erscheinungen an trocknen und nassen Schichten:

Schichtfarbe	*Trocken*		*Nass*	
	Grundmasse	*Korn*	*Grundmasse*	*Korn*
Rot	rot	schwarz	unverändert	
Gelb	gelb	"	"	
Grün	grün	"	"	
Blau	farblos bis hellblau	braunschwarz	rot	schwarz

Der Kornabstand ist am geringsten bei der blauen Schicht, größer bei den gelben und roten, am größten bei der grünen. Eine für jede Farbe charakteristische Korngröße (vgl. S. 112) konnten wir nicht nachweisen; folgende Zusammenstellung gibt hierüber sowie über die Dicke der Kornschicht Aufschluß. Die Zahlen sind Mittelwerte aus etwa 15 an verschiedenen Stellen der Schicht ausgeführten Messungen; zum Vergleich sind einige Daten über die entsprechenden Größen an gewöhnlichen Negativen angeführt:

	Gewöhnliches Negativ	*Farbige Schichten*	
Größe des Silberkorns	2—6,5 μ^2	0,3—1,2 μ^2	
Dicke der Silberkornschicht	0,002—0,02 mm	Rot 0,0025 mm Gelb 0,0015 " Grün 0,015 " Blau 0,004 "	
Mittlerer Abstand der Silberkörner	sehr variabel, etwa 0,009—0,02 mm	Rot 0,0012 mm Gelb 0,0009 " Grün 0,002 " Blau 0,0008 "	ziemlich variabel

Die Figg. 1 und 2 zeigen Mikrophotogramme der gelben bzw. der blauen Schicht bei 1250facher linearer Vergrößerung.

Verhalten bei Konzentrationsänderungen, chemischen Eingriffen u. a. Keine Veränderung der Farbe trat ein, wenn die Schicht vorsichtig abgekratzt, geschmolzen und nach dem Verdünnen mit dem 5fachen Volumen 5%iger Gelatinelösung zum Zwecke der

Vergrößerung des Klümpchen-(Korn-)Abstandes wiederum auf Glas gegossen wurde. Die (mikroskopisch gemessene) Dicke der Kornschicht zeigte sich bei diesen Präparaten an den einzelnen Stellen recht verschieden; z. B. wurden folgende Werte erhalten:

Dicke in Millimetern

Blaue Schicht:	0,102;	0,085;	0,093;	0,095;	0,104;	0,092.	*Mittel*: 0,095.
Rote Schicht:	0,071;	0,064;	0,061;	0,074;	0,069;	0,062.	*Mittel*: 0,067.

Wir versuchten ferner, durch 5 Minuten langes Kochen der abgekratzten Schicht die Klümpchen zu zerstören und dadurch eine Veränderung der Farbe herbeizuführen. Nach dem Eintrocknen der wiedergegossenen Schichten traten indessen die alten Farben wieder auf. Die Klümpchen müssen also eine ziemlich große Beständigkeit besitzen. Auch Behandeln der Schichten mit Alkohol, konz. NaCl- und $CaCl_2$-Lösungen war ohne Einfluß.

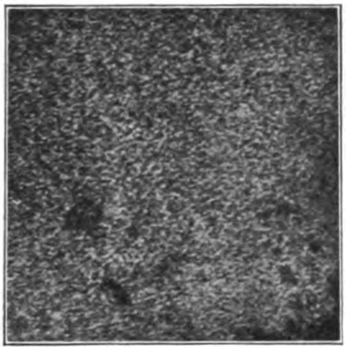


Fig. 1.
Gelbe Schicht.

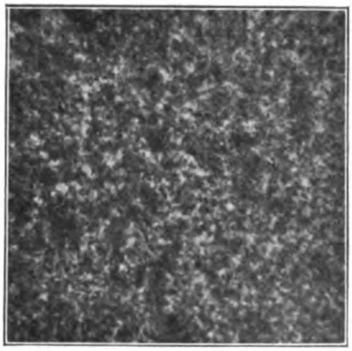


Fig. 2.
Blaue Schicht.

Vergrößerung: 1250fach linear.

Verstärkung mittels silbersalzhaltigen Entwicklers gibt Erhöhung der Sättigung, eventuell unter relativ geringer Änderung des Farbencharakters (vgl. S. 112). Folgende Änderungen haben wir erhalten:

Hellrot ⟶ Dunkelrot;
Hellgrün ⟶ Dunkelgrün;
Gelb ⟶ Orange ⟶ Rot;
Blau ⟶ Dunkelviolett.

Abschwächung gibt im allgemeinen nur Verminderung der Sättigung, z. B. bei blauen, grünen und gelben Schichten; ebenso bei den mit Ferrooxalat hervorgerufenen Präparaten. Ein höchst

auffallendes Verhalten zeigen dagegen die mit Adurol hergestellten *rubinroten* Schichten; sie liefern mit verschiedenen Abschwächern folgende Farbenänderungen:

Abschwächer	*Farbenton nach Abschwächung und Trocknen*
Farmersche Lösung	hellrot
Cerisulfat	hellrot
Kaliumferrioxalat	purpurfarbig bis rotviolett
Ammoniumpersulfat	blauviolett (ganz selten purpur).

Der sehr merkwürdige Farbenübergang beim Behandeln mit Persulfat veranlaßte uns zu genauerer Prüfung der mit diesem Mittel abgeschwächten Schichten. Während bei den meisten der Charakter durch diese Prozedur nicht geändert wird, zeigte die aus dem rubinroten Präparat erhaltene Blauplatte folgende Erscheinungen:

	Blauplatte	
	trocken	*nass*
Durchlaßfarbe:	blau	rot
Grundmasse:	farblos	rot
Korn:	blau	schwarz

Die mit den verschiedenen Mitteln abgeschwächten Präparate bekommen durch Verstärkung mit silbersalzhaltigem Entwickler gesättigtere Nuancen; die mit Persulfat erhaltene Blauplatte gibt nicht etwa das ursprüngliche Rubinrot zurück, sie wird vielmehr Dunkelviolett.

Spektroskopische Untersuchungen. Den Charakter der Farbentöne haben wir durch spektrophotometrische Messungen untersucht; die im folgenden mitgeteilten Zahlen und Absorptionskurven erläutern die Verhältnisse genügend, so daß wir auf eingehende Beschreibung des Farbencharakters bzw. auf die Wiedergabe von Absorptionsspektren verzichten dürfen. Die Messungen geschahen mittels eines Glanschen Spektralphotometers; in den Tabellen (S. 122 u. 124) sind die Werte für die Undurchsichtigkeit (Opazität):

$$U = \frac{J_a}{J_d}$$

(J_a = auffallendes Licht; J_d = durchfallendes Licht)

und die daraus sich ergebende absorbierte Lichtmenge in Prozenten angeführt. Die Blauplatte wurde trocken und feucht (in einer kleinen Küvette stehend) gemessen.

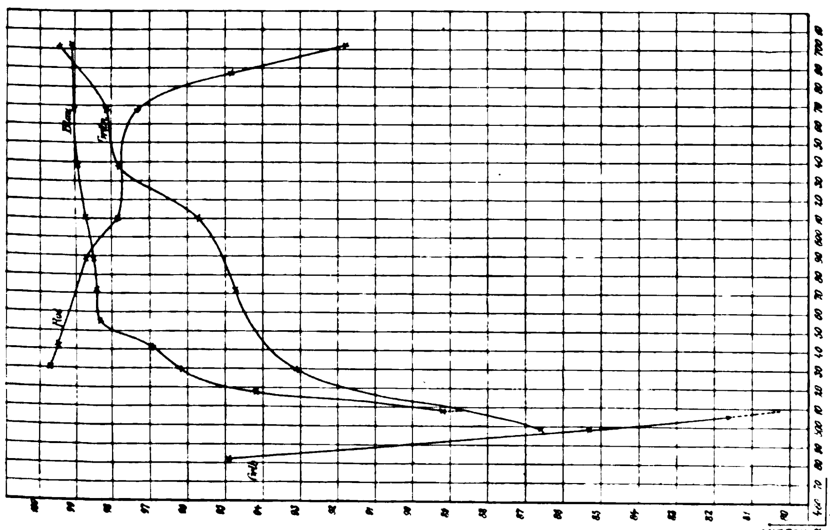


Fig. 3.
Absorptionskurven der farbigen Schichten aus Bromsilbergelatine.

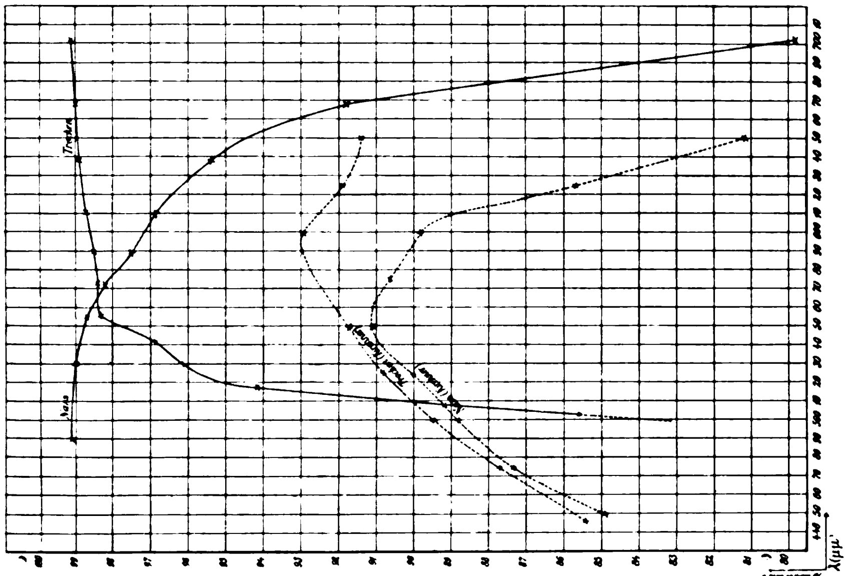


Fig. 4.
Absorptionskurven der Blauplatte in trocknem und in nassem Zustande.

Tabelle 1.
Farben aus Bromsilbergelatine.

	λ (μμ)	702	688	668	638	610	589	572	555	542	530	518	508	498	490	482	472	462
$U = \frac{I_a}{I_d}$	Rot	12,1	19,3	37,2	—	45,3	78,5	—	—	215,0	368,0	—	—	—	—	—	—	—
	Gelb	—	—	—	—	—	1,5	2,1	2,2	2,3	2,7	—	4,1	6,8	—	19,5	—	—
	Grün	176,0	—	54,0	46,1	23,6	—	19,2	—	—	14,6	—	—	7,5				
	Blau	114,7	—	103,0	97,6	80,3	67,2	65,9	59,7	32,6	26,5	17,2	9,26	4,49	3,61	3,42	2,54	1,91
% absorbiert	Rot	91,8	94,8	97,3	—	97,8	98,7	—	—	99,5	99,7	—	—	—	—	—	—	—
	Gelb	—	—	—	—	—	33,3	52,4	54,5	56,5	62,9	—	75,6	85,3	—	94,9	—	—
	Grün	99,4	—	98,1	97,8	95,7	—	94,7	—	—	93,1	—	—	86,6	—	—	—	—
	Blau	99,1	—	99,0	98,9	98,7	98,5	98,4	98,3	96,9	96,2	94,2	89,2	77,6	72,2	70,6	60,6	47,6

Tabelle 2.
Blauplatte in trocknem und nassem Zustande.

	λ (μμ)	702	688	668	638	610	589	572	555	542	530	518	508	498	490	482	472	462
$U = \frac{I_a}{I_d}$	Trocken . .	114,7	—	103,0	97,6	80,3	67,2	65,9	59.7	32,6	26,5	17,2	9 26	4,49	3,61	3,42	2,54	1,91
	Naß	4.96	—	12,3	21,8	31,7	40,6	56,5	76,8	—	102,9	—	—	—	108,7	—	—	—
% absorbiert	Trocken . .	99,1	—	99,0	98,9	98,7	98,5	98,4	98,3	96,9	96,2	94,2	89,2	77,6	72,2	70,6	60,6	47,6
	Naß	79,8	—	91,8	95,4	96,9	97,5	98,2	98,7	—	99,0	—	—	—	99,1	—	—	—

Den Tab. 1 bzw. 2 (S. 122) entsprechen Figg. 3 bzw. 4. In letztere graphische Darstellung sind zum Vergleich die von Kirchner für die trockene bzw. nasse Blauplatte erhaltenen Kurven eingetragen.

B) Versuche mit Silbernitratgelatine.

Herstellung. 5 g harte Gelatine wurden in 80 ccm Wasser zum Quellen gebracht und dann in der Wärme gelöst. Unter Umrühren wurden 10 ccm 96 $^0/_0$iger warmer Alkohol zugegeben. Die filtrierte Mischung erhielt einen Zusatz von 5 g Silbernitrat (in 10 ccm Wasser gelöst). Mit dieser Silbernitratgelatine wurden Glasplatten übergossen; die Schicht ist in der Kälte unter Lichtabschluß längere Zeit haltbar. Durch Baden dieser Präparate in Kaliumferrooxalat- oder Adurol-Entwickler enstehen zunächst schwach grüne, später gelbe und rubinrote Nuancen; alter Metolentwickler gibt blaue Schichten. Durch rasches Auswaschen kann man die Farben fixieren.

Verhalten. Bei diesen Schichten trat beim Quellen keine Farbenänderung auf, im Gegensatz zu den aus Bromsilbergelatine erhaltenen gefärbten Präparaten; der blaue Ton tritt dementsprechend schon beim Entwickeln auf. Verstärkung bzw. Abschwächung beeinflussen auch hier vornehmlich nur die Sättigung.

Mikroskopische Untersuchungen. Über die Struktur der Schichten gibt folgende Übersicht Aufschluß:

Schichtfarbe	*Trocken*		*Nass*
	Grundmasse	*Korn*	
Rot	rot	schwarz (grobkörnig)	unverändert
Gelb	gelb	schwarz (feinkörnig)	„
Grün	grün	nicht sichtbar	„
Blau	farblos	blau (mittelkörnig)	„

Ein Vergleich mit der Zusammenstellung auf S. 118 zeigt, besonders hinsichtlich der Blauplatten, daß ein wesentlicher Unterschied in der Struktur der aus Bromsilber- bzw. Silbernitratgelatine gewonnenen Schichten vorliegt, der besonders auch in dem verschiedenen Verhalten bei der Quellung hervortritt.

Dickenmessungen der Silberkornschichten ergaben folgende Mittelwerte:

Rot	0,0036 mm
Gelb	0,0071 „
Blau	0,0028 „

Auch in diesen Zahlen zeigen sich Unterschiede gegenüber den aus Bromsilbergelatine erhaltenen Präparaten (S. 118).

Tabelle 3.

Verschiedene Farben aus Silbernitratgelatine.

	$\lambda\ (\mu\mu)$	702	688	668	638	610	589	572	555	542	530	518	508	498	490	482	472	462
$U = \frac{I_a}{I_d}$	Rot . .	4,82	—	5,96	21,9	27,2	63,6	117,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gelb . .	—	—	1,70	—	—	2,32	—	2,46	—	2,79	—	—	3,97	—	22,0	—	41,1
	Blau . .	248	—	—	229	—	165	124	49,6	33,7	21,1	15,0	8,1	4,6	2,7			
% absorbiert	Rot . .	79,2	—	83,2	95,4	96,3	98,4	99,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gelb . .	—	—	41,2	—	—	56,9	—	59,3	—	64,2	—	—	74,8	—	95,4	—	97,6
	Blau . .	99,6	—	—	99,6	—	99,4	99,2	98,1	97,1	95,2	93,3	87,6	78,2	62,9			

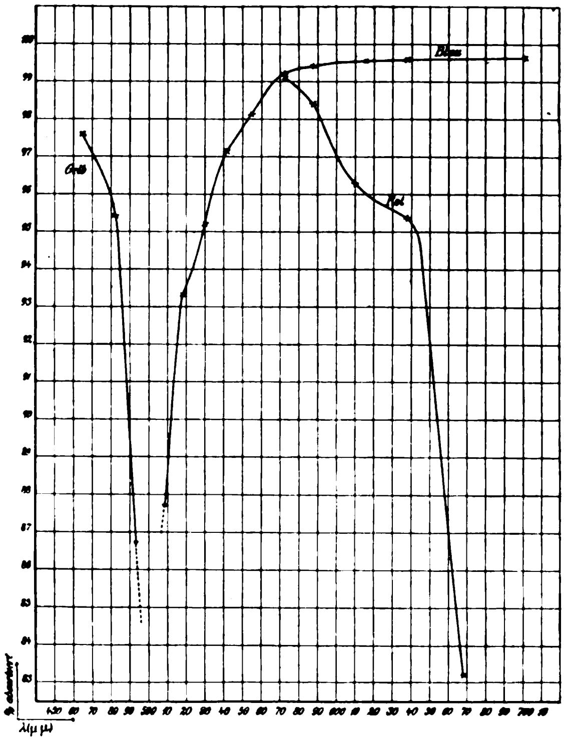


Fig. 5.

Absorptionskurven der farbigen Schichten aus Silbernitratgelatine.

Spektroskopische Untersuchungen. Die Messungen der Absorption an roten, gelben und blauen Schichten ergaben die in Tab. 3 verzeichneten, und in Fig. 5 dargestellten Resultate.

C) Versuche mit Celloidinpapier.

Die gelb- bis rotbraune Schicht des direkt fixierten Silberbildes und die braunvioletten des vergoldeten Bildes wurden von abziehbarem Celloidinpapier auf Glas übertragen. Die Dicke der Kornschicht erwies sich außerordentlich gering; sie betrug beim ungetonten Bild 0,0010 mm, beim getonten 0,0011 mm im Mittel. Das Korn selbst ist sehr fein.

Kopiert man Celloidinpapier schwach an und fixiert darauf, so daß nur eben sichtbare Spuren des Bildes vorhanden sind, so zeigen diese meist eine schwach violette Färbung. Bei der Behandlung mit silbersalzhaltigem Entwickler verstärkt sich dieses Bild sehr rasch und nimmt eine intensiv ziegelrote Färbung an.

Anmerkungen.

1) Vgl. Sitzungsberichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg vom 14. März 1906.

2) F. Kirchner, D. A. **13.** 1904. 239. — F. Kirchner und R. Zsigmondy, D. A. **15.** 1904. 573.

3) A. Lottermoser, Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901. — R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. Daselbst siehe weitere Literatur.

4) Phys. Z. **4.** 1903. 426.

5) D. A. **15.** 1904. 578f.

6) Vgl. F. Kirchner und R. Zsigmondy, l. c.

7) D. A. **15.** 1904. 579.

8) Phot. Mitteil. 1898. Heft 1 und 2.

9) Phys. Zeitschr. **4.** 1902. 179. — Siehe auch V. Bellach, Die Struktur der photographischen Negative. Diss. Marburg 1903. (Verlag W. Knapp, Halle.)

10) Brit. Journ. of Phot. 1906. 964; 1907. 116.

11) Phot. Korr. 1906. 491. — An sekundär entwickelter Bromsilbergelatine hatte K. Schaum sehr lebhafte Farben beobachtet (vgl. Phys. Z. **4.** 1902. 179), welche in Gemeinschaft mit den Veröffentlichungen von Wood u. a. über Resonanzfarben zu vorliegenden Versuchen anregten.

12) W. A. **60.** 1897. 456.

13) R. W. Wood, Phil. Mag. 1902. 396, 425; Phys. Z. **4.** 1903. 338. — J. Kossonogoff, Phys. Z. **4.** 1903. 208, 258, 518. — A. Bock, Phys. Z. **4.** 1903. 339, 404. — Siehe auch C. Scotti, N. Cim. (5) **7.** 1904. 334.

14) Vgl. z. B. A. Garbasso, Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Leipzig, J. A. Barth, 1906. Vorlesung III und XV.

15) D. A. **1.** 1900. 92. — Die von J. C. M. Garnett (Proc. Roy. Soc. **73.** 1904. 443; **76.** 1905. 370; Beibl. 1906. 317) entwickelte Theorie dürfte bei der Erklärung der Farbenänderungen beim Quellen Schwierigkeiten begegnen.

16) Phys. Z. **5.** 1904. 152, 460. — Siehe auch F. Ehrenhaft, ebenda 387.

17) Wir sind der Firma Schaeuffelen in Heilbronn für die liebenswürdige Herstellung und Überlassung dieser Platten zu größtem Dank verpflichtet.

18) Mikroskopische bzw. mikrophotographische Hilfsmittel wurden uns in entgegenkommender Weise von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Gasser sowie von Herrn Prof. Dr. A. Meyer zur Verfügung gestellt. Wir möchten den genannten Herren auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 5. Dezember 1906.)

Beitrag zum Studium der Rolle der Alkalien in den organischen Entwicklern.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Man nimmt gewöhnlich an, daß die Rolle der Alkalien oder ihrer Ersatzmittel in den Entwicklern darin besteht, die Bromwasserstoffsäure zu sättigen, die bei der Entwicklung entsteht, indem der Wasserstoff, der entweder direkt vom Entwickler oder durch die unter dem Einfluß des Entwicklers stattfindende Wasserzersetzung geliefert wird, auf das Brom des Bromsilbers einwirkt. Reeb hat jüngst diese Hypothese bestritten, und hat angenommen, daß die Alkalien bestimmt sind, mit den Entwicklern salzartige Verbindungen zu bilden, die in der Folge von der Bromwasserstoffsäure zersetzt werden.[1]) Er hat ferner angenommen, daß eine Substanz, die eine entwickelnde Funktion hat, das latente Bild nur entwickeln kann, wenn sie entweder eine salzartige Konstitution hat, oder im Augenblick der Entwicklung ein Salz bilden kann derart, daß der basische Teil des Salzes die Bromwasserstoffsäure sättigen kann.[2]) In beiden vorstehenden Hypothesen müßte die zur Entwicklung erforderliche Menge des Alkalis dieselbe sein, denn das Alkali wird stets dieselbe Menge Bromwasserstoffsäure sättigen, ob es im freien Zustande oder mit der reduzierenden Substanz verbunden im Entwickler ist. Nun findet sich aber ein großer Unterschied zwischen der praktisch verwendeten Alkalimenge und derjenigen, die nach den erwähnten Theorien erforderlich sein müßte. Diese Hypothesen würden uns also nicht befriedigen können.

In der vorliegenden Studie haben wir die Rolle des Alkalis in den Entwicklern zu erklären gesucht, durch Aufklärung folgender Punkte:

1. Welches ist die mittlere Menge der Bromwasserstoffsäure, die für die Entwicklung einer Bromsilbergelatineplatte von bestimmten Dimensionen in Frage kommt? Kann die Entwicklung stattfinden, wenn man dem Entwickler soviel Alkali hinzufügt als theoretisch für die Sättigung der Bromwasserstoffsäure erforderlich ist? Welches Verhältnis besteht zwischen der reduzierenden Kraft eines Entwicklers, der diese Alkalimenge enthält, und der Alkalimenge, die das Maximum der Reduktion gibt? Ist dieses Verhältnis gleichbleibend für ein und denselben Entwickler mit kaustischen und kohlensauren Alkalien, und wechselt es für dasselbe Alkali mit der Natur des Entwicklers?

2. Kann man bei ein und demselben Entwickler ein bestimmtes Gewicht Alkali ersetzen durch die äquimolekularen Gewichte der verschiedenen Alkalien oder ihrer Ersatzmittel, wenn man dieselbe reduzierende Kraft erhalten will? Welches Verhältnis besteht andernfalls zwischen den gefundenen und den äquimolekularen Mengen?

3. Sind die Verhältnisse zwischen den bezüglichen Gewichten der verschiedenen Alkalien, die einem Entwickler eine bestimmte reduzierende Kraft verleihen, dieselben für alle Entwickler?

4. Kann man endlich in gleichen Zeiten dieselbe reduzierende Wirkung erhalten, wenn man die verschiedenen Entwickler in Gewichten verwendet, die proportional ihren Molekulargewichten sind und eine konstante Alkalimenge hinzufügt?

5. Welches ist in Summa die Rolle der Alkalien in den Entwicklern?

Experimenteller Teil.

I.

Um die mittlere Menge der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, die z. B. bei der Entwicklung einer Platte 13×18 entstehen kann, wurde auf 6 Platten 13×18 ein Bild exponiert, das große helle Flächen enthielt, um durch die Entwicklung eine starke Reduktion zu erhalten. Die Entwicklung wurde bis zum Grunde fortgesetzt, um das Maximum der Dichtigkeit zu erhalten, dann wurden die Platten nach dem Fixieren und Waschen abgeschabt, und mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um das durch den Entwickler

reduzierte Silber aufzulösen. Durch längeres Kochen wurde die Gelatine zerstört, und in der Lösung das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Nachstehend die erhaltenen Resultate:

Chlorsilber . . .	0,3652 g
das ist Silber . .	0,274 „

Entsprechend 0,2052 g Bromwasserstoffsäure für 6 Platten 13×18, ergeben sich 0,0342 g Bromwasserstoffsäure für eine Platte 13×18, eine Menge, die gesättigt wird durch 0,02366 Ätzalkali.

Wir haben versucht, ob man mit dieser kleinen Kalimenge z. B. in einem Hydrochinonentwickler eine 13×18 Platte entwickeln kann, und ferner vier 13×18 Platten mit der vierfachen Menge des Alkalis. Es wurde mit 75 ccm Entwickler gearbeitet. Im ersten Falle war die Entwicklung sehr langsam (etwa $1^1/_2$ Stunde bei einer Temperatur von 20° C) und das Negativ wenig dicht und verschleiert. Im zweiten Fall dauerte die Entwicklung der ersten drei Platten bezw. 6, 12 und 28 Minuten. Die vierte Platte gab nach 35 Minuten ein nur sehr schwaches Bild, aber man muß die Menge des Entwicklers berücksichtigen, die von jeder Platte beim Herausnehmen aus dem Bade entführt ist.

Der vorstehende Versuch wurde wiederholt, indem das Kali durch eine entsprechende Menge Ätznatron (0,017 g) ersetzt wurde.

Die erhaltenen Resultate waren genau dieselben, aber als man das Natron durch eine äquimolekulare Menge Natriumcarbonat (0,023) ersetzte, zeigte sich die reduzierende Kraft etwas schwächer.

Wenn man die Entwicklersubstanz nur in der gerade nötigen Menge verwendet, um so viel Bromwasserstoffsäure zu bilden als erforderlich ist, diese kleine Alkalimenge zu neutralisieren (0,023 g Hydrochinon auf 0,017 g Natron), so wird die entwickelnde Kraft gleich Null. Fügt man zu derselben Hydrochinonmenge einen Überschuß von Alkali, so erhält man einen Entwickler von sehr schwacher entwickelnder Kraft.

Wir haben unter anderem bestimmt, welches die Mengen von kaustischem Alkali (z. B. Natron) und Alkalikarbonat (Natriumcarbonat) sind, über die hinaus die entwickelnde Kraft aufhört zu wachsen für Entwickler, die Substanz und Sulfit in den gebräuchlichsten Mengen enthalten.

Diese Resultate sind in der Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

	Hydrochinon	Metochinon	Metol Hydrochinon	Metol	Pyrogallol	Eikonogen	Hydramin	Edinol	Brenzkatechin	Adurol	Paramidophenol	Glycin	Paraphenylendiamin
Zusammensetzung der verwendeten Entwickler und Menge des Natrons und des Natriumkarbonats auf 1 l Entwickler, über die hinaus die Kraft des Entwicklers stationär bleibt	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Hydrochinon . . 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 60 Metochinon . . . 9	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 50 Metol . . . . . 5 Hydrochinon . . 9	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 50 Metol. 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 25 Pyrogallol . . . 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 30 Eikonogen . . . 35	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 15 Hydramin . . . 5	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Edinol 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Brenzkatechin . . 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Adurol 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 100 Paramidophenol . 10	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 45 Glycin 17	Wasser . . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 60 Paraphenylendiamin 10
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
Ätznatron (titriert) . .	7,5	7,5	7,5	15	10*	20	12,5	15	22,5	12,5	17,5	17,5	17,5
Wasserfreies Natriumcarbonat	35	20	15	20	30	50	**	15	45	30	**	45	20
Theoretische Natronmenge zur Sättigung der Bromwasserstoffsäure, gebild. in 1 l Entwickler	7,3	6	10,4	7,6	6,3	10,7	3,65	5,7	7,3	5,5	7,3	8,2	7,3

* Schwer zu schätzen wegen des intensiven Schleiers. — ** Unvollständige Löslichkeit.

Zusammengefaßt zeigen diese verschiedenen Resultate, daß die Alkalien oder ihre Ersatzmittel bei der Entwicklung eine viel verwickeltere Rolle spielen, als man ihnen gewöhnlich zuschreibt. Man kann tatsächlich nicht annehmen, daß ein Körper, dessen Zweck einzig der ist, die kleine durch die Reduktion des Bromsilbers gebildete Menge Bromwasserstoffsäure zu sättigen, nicht solle äquimolekular ersetzt werden können durch verschiedene Sättiger für Bromwasserstoffsäure. Ebenso sieht man nicht ein, warum die Entwicklersubstanzen, um denselben reduzierenden Effekt zu erzeugen, so wechselnde Mengen der verschiedenen Alkalien oder ihrer Ersatzteile erfordern. Diese Differenzen erstrecken sich selbst auf zwei Isomere wie Hydrochinon und Brenzkatechin, was die jüngsten Hypothesen auch nicht besser erklären.

Wir haben die reduzierende Kraft von Hydrochinonentwicklern (enthaltend auf 1 l 10 g Hydrochinon und 40 g wasserfreies Sulfit) verglichen, indem wir in allen Fällen mit 75 ccm Lösung arbeiteten und mit folgenden Mengen Alkalien versetzten:

Nr. 1 — 0,017 g Natron. Nr. 2 — 0,023 g Natriumcarbonat.	Mengen, die gerade die bei der Entwicklung einer 13×18 Platte gebildete Bromwasserstoffsäure neutralisieren konnten.
Nr. 3 — 0,56 g Natron. Nr. 4 — 2,63 g Natriumcarbonat.	Mengen, die auf 75 ccm Entwickler dem Maximum der reduzierenden Wirkung entsprechen.

Die bezüglichen Entwicklungszeiten um Bilder von gleicher Intensität zu erhalten, verhielten sich wie 120 : 1 bei den Versuchen Nr. 1 und 3 mit Natron, und wie 60 : 1 bei den Versuchen Nr. 2 und 4 mit Natriumcarbonat.[3])

II.

Wir haben untersucht, ob man mit irgendeinem Entwickler, z. B. Hydrochinon, in derselben Entwicklungszeit unter sonst gleichen Bedingungen, dieselbe reduzierende Wirkung erhalten kann, wenn man das im Entwickler enthaltene Alkali ersetzt durch äquimolekulare Mengen der verschiedenen Alkalien oder ihrer Ersatzmittel.

Tabelle 2.[4])

Die gegenseitige Vertretung der Alkalien und ihrer Ersatzmittel in den verschiedenen Entwicklern.

Namen der Alkalien und ihrer Ersatzmittel	Berechnete äquivalente Mengen	Hydrochinon	Metochinon	Metol Hydrochinon	Metol	Pyrogallol	Eikonogen	Hydramin	Edinol	Brenzkatechin	Adurol	Paramidophenol	Glycin	Paraphenylen-diamin
		Zusammensetzung der Entwickler, auf die sich die Zahlen der Tabelle beziehen												
		Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Hydrochinon . . 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 60 Metochinon . . 9	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 50 Metol . . . . 5 Hydrochinon . . 9	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 50 Metol 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 25 Pyrogallol . . 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 30 Eikonogen . . . 35	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 15 Hydramin . . . 5	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Edinol 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Brenzkatechin . . 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 40 Adurol 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 100 Paramidophenol . 10	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 45 Glycin 17	Wasser . . . . 1000 Wasserfreies Sulfit 60 Paraphenylendiamin 10
Kaustisches Lithion	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
„ Natron	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
„ Kali	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
Wasserfreies Lithiumcarbonat .	15,4	86	31,5	31,5	31,5	43	31,5	unvollständige Lösung	31,5	31,5	31,5	unvollständige Lösung	101,5	491
„ Natriumcarbonat .	22,1	160	57	57	57	57	57		57	57	57		203	727
„ Kaliumcarbonat .	28,7	126	47	47	47	54	47		57	57	57		124,5	600
Trioxymethylen	12,5	14	14	14	14	14	14	20	14	7	8,5	14	entwick. nicht	13
Aldehyd zu 95 %.	24,1	34	34	28,5	31,5	34	34	43	28,5	23	28,5	28,5	26	18
Dreibasisches Natriumphosphat	158,3	200	200	143	171,5	200	200	200	128,5	143	128,5	143	152	318
Aceton	30	457	143	114	114	428,5	143	unvollst. Lösung	143	143	286	unvollst. Lösung	623,5	sehr schwache Wirkung

Unter diesen Bedingungen führen allein die kaustischen Alkalien zu diesem Resultat: Die alkalischen Carbonate und ihre Ersatzmittel, ausgenommen das Trioxymethylen, geben Entwickler, deren entwickelnde Kraft variabel und erheblich geringer ist, als die der kaustischen Alkalien.

Zu diesem Zwecke wurde die Wirkung jedes Alkalis oder seines Ersatzmittels in steigender Menge geprüft; in jeder Reihe wurden die Verhältnisse gewählt, die nach derselben Zeit dieselbe Intensität gaben, und die Platten wurden vergleichend entwickelt. Nach den Wirkungen innerhalb derselben Zeit wurden die Mengen von jedem Alkali modifiziert, um gleiche Resultate zu erhalten.

Wir haben festgestellt, daß man einen Entwickler mit Alkalicarbonaten oder deren Ersatzmittel stets auf dieselbe reduzierende Kraft bringen kann, wie mit den kaustischen Alkalien, aber nur wenn man davon 2- bis 8fach größere Gewichte nimmt, als es nach der molekularen Äquivalenz angezeigt ist.

Indessen erhält man mit gewissen Entwicklern dieses Resultat nur, wenn die zu ersetzenden kaustischen Alkalien in kleiner Menge vorhanden sind, denn in zu großen Mengen würden sie eine reduzierende Kraft geben, die von den Alkalicarbonaten selbst in erheblichen Mengen nicht geleistet werden könnte.

Die vorgenannten Versuche wurden gemacht mit den hauptsächlichsten Entwicklern des Handels.

Die vorstehende Tabelle 2 gibt Auskunft über diese Versuche. Alle Zahlen sind bezogen auf 10 g kaustisches Lithion, dessen Molekulargewicht das kleinste ist.

Für den Glycinentwickler haben wir festgestellt, daß der Zusatz einer Alkalimenge unter 1 g Ätznatron für 2,5 g Glycin dem Entwickler nur eine außerordentlich schwache Reduktionskraft erteilt, und erheblich weniger, als wenn man ein alkalisches Carbonat angewendet hatte. Oberhalb der vorstehenden Mengen wird die Wirkung der alkalischen Carbonate schwächer als die der kaustischen Alkalien. Die Zahlen der vorstehenden Tabelle beziehen sich nur auf Verhältnisse, die diese Grenze überschreiten.

Beim Paraphenylendiaminentwickler dagegen veranlaßt der Zusatz kaustischer Alkalien eine erheblich energischere Wirkung als der von Alkalicarbonaten, und die Wirkung wächst nicht mehr von 20 g wasserfreien Natriumcarbonats an auf 10 g Paraphenylendiamin.

Einfluss der relativen Gewichte von Alkali und Entwicklungssubstanz.

III.

Es wurden vorstehende Versuche wiederholt:

1. Mit denselben Alkalimengen (entsprechend 1,75 Lithion auf 1 l) und dreifach geringeren Konzentrationen in Entwicklersubstanz und Sulfit.

2. Mit denselben Alkalimengen und doppelter Konzentration in Entwicklersubstanz und Sulfit.

3. Mit $^1/_3$ der vorstehenden Alkalimengen und dreifach geringeren Konzentrationen in Entwicklersubstanz und Sulfit.

Unter diesen abweichenden Bedingungen erleiden die Zahlen der vorstehenden Tabelle bei einigen Entwicklern erhebliche Modifikationen.

Bei Eikonogen, Metol, Paraphenylendiamin, Metochinon, Metolhydrochinon, Paramidophenol und Adurol sind die festgestellten Unterschiede nur unbedeutend.

IV.

Wir haben die reduzierenden Kräfte der verschiedenen Entwickler verglichen, die äquimolekularen Gewichte der Entwicklersubstanz und die gleiche Menge kaustisches Alkali, z. B. Natron, enthalten. Diese Entwickler haben eine sehr verschiedene reduzierende Kraft.

Wir haben erkannt, daß man mit äquimolekularen Mengen der verschiedenen Entwicklersubstanzen Entwickler von gleicher Energie zusammensetzen kann, wenn man sie mit geeigneten wechselnden Mengen von kaustischem Natron oder Natriumcarbonat versetzt.

Die nötigen Alkalimengen, um dieses Resultat zu erhalten, sind in der Tabelle 3 (S. 134) verzeichnet.

V.

Die Prüfung der Tabelle über die gegenseitige Vertretung der Alkalien in den verschiedenen Entwicklern gestattet uns, folgende Bemerkungen zu machen:

1. Die kaustischen Alkalien können sich in äquimolekularen Mengen bei allen Entwicklern vertreten.

2. Bei den alkalischen Carbonaten sind die erforderlichen Mengen nicht allein viel größer als die äquimolekularen nach dem Gewicht

Tabelle 3.

Namen der verschiedenen Entwickler in absteigender Reihe ihrer entwickelnden Kraft	Äquimolekulares Gewicht der Entwicklersubstanz in 1 l Entwickler, der 45 g wasserfreies Natriumsulfit enthält	Für Ätznatron: Relatives Gewicht, um gleiche Entwicklungskraft zu erhalten, die für Metochinon erforderliche Natriummenge als Einheit gesetzt	Für Ätznatron: Reduktionskraft der verschiedenen Entwickler, die des Glycins als Einheit gesetzt	Für Natriumcarbonat: Relative Gewichte Natriumcarbonat um gleiche Entwicklungskraft zu erhalten, die für Metochinon erforderliche Carbonatmenge als Einheit gesetzt	Für Natriumcarbonat: Vergleichende reduzierende Kraft der verschiedenen Entwickler, die des Glycins als Einheit gesetzt
Metochinon . . .	12	1	4,2	1	74
Metol-Hydrochinon	4 g Metol 9 g Hydrochinon	1,25	3,33	4	18,5
Paramidophenol.	11	1,25	3,33	unvollst. Lösg.	—
Paraphenylendiamin	11	1,25	3,33	besonderer Fall	—
Hydramin	11	1,66	2,5	unvollst. Lösg.	—
Pyrogallol	12,6	1,66	2,5	11	6,7
Hydrochinon . .	11	2,08	2	34	2,2
Brenzkatechin . .	11	2,3	1,8	40	6,1
Metol	17	2,3	1,8	10	7,4
Eikonogen . . .	26	2,3	1,8	11	6,7
Edinol.	14	2,8	1,5	32	23
Adurol	14,5	3	1,43	17	4,1
Glycin	16,5	4,2	1	74	1

der kaustischen Alkalien berechneten, sondern die erforderlichen Mengen der verschiedenen Carbonate sind nicht ihrem Molekulargewicht proportional.

Ferner muß das Kaliumcarbonat, obgleich es ein höheres Molekulargewicht als das Natriumcarbonat hat, stets in viel kleineren Mengen als letzteres angewendet werden, während die Menge von kaustischem Natron in einem Entwickler nur durch ein höheres Gewicht von kaustischem Kali ersetzt werden kann. Die erforderlichen Mengen der alkalischen Carbonate sind genau dieselben bei einer großen Zahl von Entwicklern, sie weichen aber erheblich ab bei folgenden Entwicklern: Hydrochinon, Pyrogallol, Glycin und Paraphenylendiamin. Das Hydrochinon erfordert, obgleich es mit dem Brenzkatechin isomer ist, Mengen von alkalischen Carbonaten, die etwa dreimal größer sind als bei dem letztgenannten. Endlich machen das Glycin und das Paraphenylendiamin eine Ausnahme von den vorstehenden Regeln.

Fürs erste haben wir nachgewiesen, daß Mengen von kaustischen Alkalien, welche unter 1 g Ätznatron auf 2,5 g Glycin liegen, eine

sehr schwache entwickelnde Kraft geben, die erheblich geringer ist als die mit Alkalicarbonaten erhaltene. Oberhalb dieser Menge werden die kaustischen Alkalien wieder wirksamer als die Carbonate.

Man kann diese Anomalie erklären, wenn man annimmt, daß im Glycin $C_6H_4 < {OH \atop NH - CH_2 - COOH}$ das Carboxyl durch das kaustische Alkali zuerst neutralisiert wird, und daß das gebildete Salz durch die Bromwasserstoffsäure nicht mehr zersetzlich ist, während das Natriumcarbonat in der Kälte diese Salzbildung nicht bewirkt und direkt auf die Bromwasserstoffsäure reagieren kann. Wenn man tatsächlich Glycin mit Natriumcarbonat behandelt, so entsteht in der Kälte keine sichtbare Entwicklung von Kohlensäure.

Ferner ist die Menge des Ätznatrons, oberhalb deren das Ätzalkali seine normale Wirkung auf die entwickelnde Kraft auszuüben scheint, ein wenig größer als sie eine Neutralisation des Carboxyls erfordern würde. Diese Tatsachen bilden eine Stütze unsrer Hypothese.

Für das Paraphenylendiamin sind diese Zahlen noch viel größer und entsprechen etwa der 30fachen äquimolekularen Menge, während mit den kaustischen Alkalien verhältnismäßig kleine Mengen ausreichend sind.

Diese Anomalie kann erklärt werden, indem man annimmt, daß das Paraphenylendiamin, das eine starke Basis ist, die Bromwasserstoffsäure absorbiert, ehe diese das Natriumcarbonat zu zersetzen vermag, und daß das gebildete Bromhydrat in der Kälte von den alkalischen Carbonaten nicht zersetzt wird, während dies durch die kaustischen Alkalien geschieht. Zur Stütze dieser Hypothese kann man feststellen, daß das Bromhydrat des Paraphenylendiamins in der Kälte bei Gegenwart von Natriumcarbonat keine Kohlensäure entwickelt.

Mit den Ersatzmitteln der Alkalien wurden veränderliche Zahlen erhalten, von denen eine ziemlich große Anzahl (die man mit Trioxymethylen, Aldehyd und dem Phosphat erhält) den nach den kaustischen Alkalien berechneten äquimolekularen Mengen nahekommen.

Das Aceton gibt sehr variable Zahlen, 5 bis 20 mal die äquimolekulare Menge (berechnet nach dem Gewicht von kaustischem Natron). Ferner vermindert sich bei gewissen Entwicklern die reduzierende Kraft bedeutend, wenn man eine gewisse Menge des Acetons überschreitet. Dieselbe Erscheinung beobachtet man bei dem Trioxymethylen.

Wenn man sich auf die Versuche mit den gerade zur Neutralisation der bei der Entwicklung einer 13 × 18 Platte entstehenden Bromwasserstoffsäure ausreichenden Alkalimengen bezieht, so sieht man, daß diese kleine Alkalimenge ausreichend ist, um eine Entwicklung des latenten Bildes bei Gegenwart eines Überschusses von Hydrochinon zu bewirken. Im Gegensatz dazu wird die Entwicklung gänzlich unzulänglich, wenn das Gewicht des Hydrochinons genau der Menge Wasserstoff entspricht, die nötig ist, um so viel Bromwasserstoffsäure zu bilden, wie bei der Entwicklung einer 13 × 18 Platte entsteht.

In diesem letzten Falle kann man trotzdem eine schwache entwickelnde Kraft erzeugen, wenn man die Alkalimenge stark erhöht. Wenn man einerseits die Mengen der kaustischen Alkalien und andererseits der Alkalicarbonate betrachtet, die für die verschiedenen Entwickler das Maximum der entwickelnden Wirkung für ein bestimmtes Gewicht der Entwicklersubstanz ergeben, so sieht man, daß diese Mengen sehr verschieden sind für dieselben Mengen von Entwicklersubstanzen, die gleiche oder sehr nahestehende Molekulargewichte haben, wie Hydrochinon, Brenzkatechin, Paramidophenol und Paraphenylendiamin. Diese Alkalimengen differieren ferner erheblich (mit Ausnahme beim Hydrochinon) von denen, die genau die mit dem Wasserstoff dieser Entwicklersubstenzen gebildete Bromwasserstoffsäure zu sättigen vermögen (unter der Voraussetzung, daß ein Molekül Entwicklersubstanz H_2 liefert).

Endlich zeigen die vorstehenden Versuche, daß man mit äquimolekularen Substanzen die gleiche Reduktionswirkung erhalten kann, wenn man sie mit variablen Mengen des kaustischen Alkalis oder Alkalicarbonats versetzt. Die Reihe, in die man diese Entwickler ordnen kann nach den wachsenden Mengen von Ätzalkali, die nötig sind, um dieselbe Wirkung auszuüben, differiert erheblich, je nachdem man kaustische Alkalien oder Alkalicarbonate verwendet. In den beiden Fällen ist es jedoch das Metochinon, das am wenigsten, und das Glycin, das am meisten Alkali erfordert.

Nachstehend sieht man, in welcher Ordnung man die verschiedenen Entwicklersubstanzen anreihen kann nach der wachsenden Menge Alkali, die sie erfordern:

Metochinon, Metol-Hydrochinon, Paramidophenol, Pharaphenylendiamin, Hydramin, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Metol, Eikonogen, Edinol, Adurol, Glycin.

Anmerkungen.

1) Reeb, Bulletin de la Société Française de Photographie 1904. 324.

2) Man sieht nicht ein, wie diese Hypothese auf ein so ausgesprochen basisches Reduktionsmittel, wie das Paraphenylendiamin, angewandt werden kann, dessen reduzierende Kraft beträchtlich erhöht werden kann durch Hinzufügen von Alkalien, wobei man keine Salzbildung annehmen kann.

3) Diese Verhältnisse haben nichts Absolutes. Sie wechseln natürlich mit der für die Lösung Nr. 1 und 3 angenommenen Verdünnung und mit der Menge des Hydrochinons, die diese Lösung enthält. Deshalb haben wir den Gehalt der Lösungen an Entwickler und Alkali genau angegeben.

4) Die Verhältnisse des Aldehyds und des Acetons sind angegeben in Volumen (Kubikzentimeter für 10 g kaustischen Lithions). Wir haben das Ammoniak in die Tabelle nicht mitaufgenommen, denn diese Substanz gibt in allen Fällen einen dichroitischen Schleier, der nicht allein verhindert, die Dichte des Negativs zu schätzen, sondern auch praktisch unbrauchbar ist. — Die Verhältnisse der kaustischen Alkalien sind mit genau titrierten Lösungen bestimmt worden und entsprechen genauen Mengen von KOH, denn die Produkte des Handels haben eine außerordentlich verschiedene Zusammensetzung.

(Eingegangen am 6. Januar 1907.)

Über die Polychromie mikroskopischer Metallkörnchen.

Von S. R. Cajal,
Professor an der Universität Madrid.

(Aus den „Anales de la Sociedad española de Fisica y Quimica“, Bd. IV, p. 354ff., übersetzt von Werner Mecklenburg, Jena.)

Die Untersuchungen, welche Siedentopf[1]) mit Hilfe des Ultramikroskops durchgeführt hat, haben gezeigt, daß die im Steinsalz bisweilen auftretenden Farben ihre Ursache in dem Vorhandensein ultramikroskopischer, in der Kristallmasse verstreuter Natriumteilchen haben. Diese Teilchen unterscheiden sich von denen, die sich in dem von metallischem Golde gefärbten Rubinglase sowie in kolloidalen Gold- oder Silberlösungen vorfinden, dadurch, daß sie im reflektierten Lichte verschiedene Färbungen, gewöhnlich Rosa und Grün, seltener Gelb, Blau, Rot und Violett aufweisen. Der Gesamteindruck, den ein derartiges Präparat macht, gleicht, dem genannten Forscher zufolge, etwa einer aus verschiedenfarbigen Punkten zusammengesetzten Chromolithographie.

Eine ähnliche Beobachtung habe ich neuerdings an den Lippmannschen Platten und den durch kolloidales Silber gefärbten

Geweben gemacht, nur handelt es sich hier nicht um ultramikroskopische, im reflektierten Lichte (dem Lichtkegel des Ultramikroskops) untersuchte Teilchen, sondern um mikroskopische Körnchen, die schon im durchgehenden Lichte, d. h. unter den Bedingungen der gewöhnlichen mikrographischen Beobachtung bei Benutzung stärkerer Apochromatobjektive sichtbar sind.

In den Lippmannschen Platten findet man die verschiedenfarbigen Teilchen besonders in den mäßig belichteten und kräftig entwickelten Partien, und zwar herrschen hier gelbliche und rötlichgraue Töne vor, jedoch beobachtet man auch Blauviolett und Hellgrün. An den überexponierten Stellen unterscheiden sich die Metallkörnchen weniger; sie sind hier meist gelblich gefärbt, während man an den schwächer belichteten Punkten graue, blaue und violette Tönungen antrifft. Die Farben sind, wie mir scheint und wie es Zsigmondy[2]) auch an den ultramikroskopischen Partikeln des kolloidalen Goldes beobachtet hat, von dem Volumen des Metallkorns unabhängig, jedoch ist es in Anbetracht des fast unmeßbar kleinen Volumens der Körnchen — ihr Durchmesser ist kleiner als ein Zehntel Mikron — ziemlich gewagt, ein bestimmtes Urteil abzugeben. Die Vielfarbigkeit ist nur an Platten mit ganz feinem Korn sichtbar und hängt, wie sich aus meinen Beobachtungen ergibt, von der Art des Entwicklers, dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre — die bei trockenem Wetter und einer Temperatur von etwa 20° hergestellten Platten zeigen die Erscheinung besser als die im Winter und bei feuchtem Wetter bereiteten — und der Intensität der Lichtwirkung ab.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus hat Kirchner[3]) die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Platten studiert. Dieser Forscher hat besonders die verschiedenen Tönungen des Silberniederschlags, den er makroskopisch in durchgehendem Lichte und spektroskopisch untersucht hat, analysiert und gefunden, daß die Färbung mit der Art des Entwicklers (zwischen Rotgelb, wie es die Pyrogallussäure, und Blau, wie es das Metol erzeugt) und besonders auch mit dem Feuchtigkeitsgrade der Gelatine schwankt. So gehen ausgetrocknete bläuliche Platten in rote über, wenn die Gelatine Wasser aufnimmt. Analoge Veränderungen treten, wie Siedentopf erkannt hat, auf, wenn man kolloidales Gold eintrocknen läßt. Kirchner erklärt diese überraschenden Farbenspiele durch die Dispersionstheorie von Planck, indem er die sehr plausible Annahme macht, daß die einzelnen Teilchen ihre Farbe

einem Phänomen optischer Resonanz verdanken. Die Elektronen schwingen frei und weit, wenn die Masse, in der sie eingebettet sind, weich ist; kommen jedoch die Bahnen der Elektronen beim Eintrocknen der Gelatine einander näher, so werden die Schwingungen modifiziert. Meine Beobachtungen zeigen nun aber, daß die Erscheinung beträchtlich verwickelter ist, da die Gesamttönung des Niederschlags eine Folge der Färbungen der einzelnen Körnchen ist; es lägen also gewissermaßen optische Resonatoren von verschiedener Schwingung vor. Wahrscheinlich ist diese Tatsache dem genannten Forscher entgangen, weil er die Platten mikroskopisch nicht eingehend genug untersucht hat. Hätte er dies mit Hilfe eines guten Objektivs und Anwendung intensiven weißen Lichtes getan, so wäre ihm die Entdeckung der Polychromie des Metallniederschlags und ihrer Abhängigkeit von der Intensität der Lichtwirkung ohne Schwierigkeit gelungen.

Ein anderes Beispiel für die Polychromie von Metallkörnern bieten uns die imprägnierten Gewebe. Schon vor längerer Zeit habe ich bei Imprägnierung von Geweben mit Goldchlorid verschiedene Färbungen der Metallkörnchen beobachtet, je nachdem diese auf Nerven- oder auf Muskelzellen niedergeschlagen waren. Besonders deutlich aber hat sich die Polychromie bei Färbungen gezeigt, die nach dem Verfahren mit reduziertem Silbernitrat gemacht worden sind.

Unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. wenn sich durch die kombinierte Wirkung von Ammoniak und Formol und bei richtig getroffener Erwärmungsdauer das Silber streng selektiv in den Geweben niederschlägt, zeigen diese kaffeefarbige oder braungelbe Tönungen; der Niederschlag ist in diesem Falle ultramikroskopisch und mit kolloidalem Silber zu vergleichen. Kann aber aus Mangel an Alkali in den Geweben oder aus anderen Gründen der kolloidale Zustand nicht erzielt werden, so tritt Fällung in kleinen mikroskopischen Körnchen ein, die keine selektive Wirkung gegenüber den Nervenfasern besitzen. In diesem Falle zeigen die Partikeln, deren Durchmesser um 0,1 μ schwankt, verschiedene Farben, und zwar herrschen in den verschiedenen Regionen der Zellen bestimmte Farben vor; so in den Kernen Rot oder Dunkelorange — doch finden sich hier auch violette, bläuliche und grünliche Körner —; im Protoplasma und den amorphen Substanzen sind rote und gelbe Teilchen selten, man trifft hier vielmehr blaue oder violette Töne an. Körner, deren Durchmesser 0,1 μ überschreitet, zeigen dunkel- oder violettgraue

Farbe. Schließlich kann man auch an einem und demselben Präparat, wenn dieses pathologischen Veränderungen unterworfen ist (traumatische Unterbrechung und Entzündung eines Nerven), alle Übergänge vom kolloidalen Zustande (mit unsichtbarem Korn) zum polychromen Niederschlage (mit sehr feinem Korn) und zum grobkörnigen grauen Niederschlage erkennen. Eine solche lokale Störung des kolloidalen Zustandes beruht vielleicht auf dem zufälligen Eindringen von Elektrolyten oder auch auf einem Überschuß von Chlornatrium an der entzündeten Stelle (einem Überschuß, dessen Wirkung von dem Einfluß des Eiweiß im Gewebe nicht kompensiert wird), denn wie Kirchner und Zsigmondy gezeigt haben, ruft Hinzufügung von Kochsalz zu kolloidalem Golde Niederschläge von sichtbaren, violetten oder blauen Körnern hervor.

Das sind, mit kurzen Worten, die beobachteten Tatsachen. Über ihre Interpretation wage ich zurzeit nicht eine Hypothese auszusprechen. Sicherlich hängt die Polychromie der Metallniederschläge hauptsächlich von chemischen Bedingungen ab. Offenbar läßt sich auch die jedem Teilchen eigene Farbe nach der bekannten Theorie der optischen Resonanz, wie sie Kirchner bereits auf die Gesamtfarbe der Lippmannschen Platten angewendet hat, erklären. Um aber auf alle diese Fragen eine definitive Antwort geben zu können, muß ich noch einige bereits in Angriff genommene Versuche, die sich teils auf die optische Analyse der farbigen Teilchen (Absorptionskoeffizient, Verhalten im polarisierten Licht), teils auf die chemischen und physikalischen Bedingungen ihrer Entstehung beziehen, zum Abschluß bringen.

Anmerkungen.

1) H. Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen; Verhandl. d. D. Physikal. Gesellschaft. 1905. 268 ff.

2) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. Verlag von Gustav Fischer.

3) F. Kirchner, Über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen. Drudes Annalen. **13.** 1904. Heft 2.

Madrid, 24. November 1906.

(Eingegangen am 9. Februar 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 5.

Eine neue stereophotographische Deckungsmethode für anatomische, technische und stereometrische Zwecke.

Von Gustav Bucky.

Mit 1 Tafel und 1 Figur im Text.

In folgendem soll eine neue stereophotographische Methode beschrieben werden, welche den Zweck hat, verdeckte Teile irgendeines Gebildes *in einfacher Weise* sichtbar zu machen, und zwar in der Art, daß die Oberfläche durchsichtig erscheint, ähnlich wie bei Röntgenphotographie tiefliegende, schattengebende Objekte durch die Oberfläche hindurch sichtbar gemacht werden.

Es sei gleich vorausgeschickt, daß diese Methode auf rein photographischer Grundlage basiert, und daß dabei Röntgenstrahlen nicht zur Anwendung kommen.

Für anatomische Zwecke z. B. ist es wünschenswert, die Lage der einzelnen Organe in ihren Beziehungen zueinander sowohl, als auch in ihrer Beziehung zur Oberfläche, sowie überhaupt ihre räumliche Lage innerhalb der Körperhöhlen möglichst plastisch darzustellen. Ganz ähnliche Aufgaben stellen die technischen Wissenschaften sowie die Stereometrie. Auch hier ist es oft von großem Nutzen, Darstellungen zu besitzen, welche gleichzeitig sowohl die körperliche Form der einzelnen Teile wiedergeben, wie auch ihre gegenseitige räumliche Lage.

Wie schon angedeutet, besitzen wir in den Röntgenstrahlen ein Mittel, das zu derartigen Abbildungen gut geeignet ist.[1]) Allein wir dürfen nicht vergessen, daß wir bei derartigen Bildern nur die Umrisse der betreffenden Körper zu Gesicht bekommen, und zwar nur von denjenigen, welche den Röntgenstrahlen ein gewisses Minimum von Widerstand entgegensetzen. Also um z. B. die Gefäßverteilung im Körper darzustellen, ist es nötig, diese vorher mit einer für Röntgenstrahlen schwer passierbaren Masse zu injizieren. Für technische und stereometrische Zwecke ist die Anwendung der Röntgenstrahlen noch weit beschränkter, bzw. ganz unmöglich. Zu bedenken ist ferner, daß zur richtigen und verständnisvollen Be-

trachtung eines Röntgenbildes eine ziemliche Übung erforderlich ist, bevor die feineren Helligkeitsunterschiede der Schattendifferenzen überhaupt wahrgenommen und richtig gedeutet werden. Endlich haben wir es bei den Röntgenstrahlen immer mit einer punktförmigen Strahlungsquelle zu tun, es entstehen also dieselben Fehler, wie bei der Projektion von körperlichen Gebilden auf eine Ebene.

Alle diese Nachteile vermeidet die nachbeschriebene Methode, so daß man sie wohl mit Recht als Ergänzung der stereoskopischen Röntgogramme betrachten darf, soweit es sich nicht um lebende Objekte handelt (höchstens ist diese Methode noch bei Operationen am Lebenden anwendbar). Kurz gesagt handelt es sich darum, zwei oder mehr Stereoskopbilder zur Deckung zu bringen, welche verschiedene Schnitte oder Zerlegungen eines Körpers darstellen.

Um Lagebeziehungen irgendwelcher verdeckten Körperteile zueinander oder zu ihrer Umgebung klarzustellen, ist die Methode der Deckung zweier Bilder schon öfters verwertet worden. Zunächst kommt hier in Betracht die Deckung von Zeichnungen.[2]) Das gleiche Verfahren wurde auch mit Hilfe der Photographie ausgeführt, indem die Deckung bereits auf der Platte ausgeführt wurde, nämlich dadurch, daß man die betreffenden Bilder nacheinander auf ein und dieselbe Platte photographierte. Die Resultate, die man mit dieser Methode der „Übereinanderphotographie" erreicht hat, sind zum Teil von hervorragender Wirkung. Namentlich Fraser[3]) hat hierin hervorragendes geleistet. Aber auch Hasse[4]) hat sehr schöne derartige Bilder veröffentlicht, welche die Brauchbarkeit dieses Verfahrens beweisen.

Es war zuerst Brewster,[5]) welcher im Jahre 1856 derartige *stereoskopische* Aufnahmen beschrieb. Jedoch benutzte er seine Methode nicht zu wissenschaftlichen Zwecken, sondern für die Darstellung von Geistererscheinungen. Um eine Person als Gespenst erscheinen zu lassen, machte er eine Aufnahme ungefähr mit der halben Expositionsdauer, als für ein normales Bild nötig gewesen wäre. Nachdem er das Objektiv geschlossen hatte, ließ er die Person aus dem Gesichtsfeld des Apparats heraustreten und exponierte auf dieselbe Platte bei unverrücktem Apparat den Hintergrund allein ebensolange. Dadurch erhielt er die normale Expositionszeit. Die Platte wurde nun wie gewöhnlich entwickelt, fixiert und abgezogen. Auf dem Positiv erschien dann die Person in voller Körperlichkeit (da es sich ja um eine Stereoskopaufnahme handelte), jedoch vollkommen durchsichtig, während der Hintergrund undurchsichtig war. Man konnte also alle Einzelheiten des Hinter-

grundes, wie z. B. ein an der Wand hängendes Bild, durch die Person hindurch deutlich körperlich wahrnehmen. Nebenbei sei bemerkt, daß die spiritistischen Geisterphotographien ganz auf die gleiche Weise erhalten werden. Diese Methode „spukt" seit dieser Zeit in all den Büchern, die Vorschriften für photographischen Zeitvertreib und für Scherzbilder enthalten.

E. Mach[6]) war der erste, welcher auf die Vorteile dieser Methode für wissenschaftliche Darstellungen hinwies. Er legte im Jahre 1866 der Wiener Akademie auf diese Weise hergestellte Bilder eines Schädels mit abgesägtem Dach vor. Er bewerkstelligte die Aufnahmen so, daß er zunächst das Schädeldach exponierte und danach bei geschlossenem Objektiv und bei unverrücktem Objekt das Dach entfernte, um nunmehr die innere Schädelbasis aufzunehmen. Später nahm er nach derselben Methode das menschliche Gehörorgan auf, wobei er vier verschiedene Schnitte zur Darstellung brachte. Mach wies namentlich auf die Verwertbarkeit dieser Methode für mathematische und technische Zwecke hin. Ich bin durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Hofrat Professor Dr. Mach, welcher mir in äußerst dankenswerter Weise seine Platten überließ, in der Lage, eins dieser Bilder reproduzieren zu können. (Tafel II, Abb. 2.)

Da Mach noch mit dem Kollodiumverfahren arbeitete, ergab sich die Schwierigkeit, daß bei länger dauernder Präparation des aufzunehmenden Objekts nach der ersten Aufnahme die Platte trocknete, somit eine zweite Aufnahme auf dieselbe Platte unmöglich wurde. Mach umging diese Schwierigkeit, indem er jede Aufnahme getrennt auf je eine Platte exponierte. Danach stellte er von der ersten Platte ein Positiv und von der zweiten ein Diapositiv her. Er betrachtete das Positiv direkt und das Diapositiv von der Rückseite her in einem Stereoskop, welches die von Govi[7]) angegebenen Doppelprismen mit reflektierender Goldschichteinlage enthielt.

Lange Zeit ist dann dieses Verfahren für die Wissenschaft in Vergessenheit geraten, bis im Jahre 1902 ein embryologischer Gehirnatlas von Heine[8]) erschien, der nach dieser Methode die Lage des Gehirns im Schädel zur Anschauung brachte. Heine photographiert beide Bilder auf *eine* Platte. Dieses bisher angewendete Verfahren hat einige Nachteile, welche wahrscheinlich Ursache waren, daß es sich nicht eingebürgert hat, sondern bisher relativ unbekannt geblieben ist. Erstens wird nämlich dabei vorausgesetzt, daß der Photographierende mit den feineren Expositionsdifferenzen und deren Wirkung vollkommen Bescheid weiß. Es

gehört also eine sehr gute Kenntnis des Aufnahmeprozesses dazu, um bewußtermaßen feinere Details auf einem der Bilder hervorzuheben, ohne die Gesamtwirkung zu schädigen. Ferner muß berücksichtigt werden, daß auf einem derartigen Bilde nur zwei bis höchstens drei und nur in Ausnahmefällen vier Schnitte wiedergegeben werden können. Bei Objekten mit unruhigen und aufdringlichen Linien ist es mir gelungen, im besten Falle, drei Aufnahmen auf eine Platte zu bringen. Die Übersichtlichkeit der Bilder leidet dabei in ziemlich beträchtlichem Maße, es ist sogar sehr oft direkt unmöglich, alle Schnitte an bestimmten Stellen deutlich zu Gesicht zu bringen; namentlich aber dann, wenn alle Schnitte an derselben Stelle von weißer Farbe sind, weil dann die Platte dort vollkommen durchexponiert wird, und somit auf dem Positiv ein weißes Feld entsteht, worin feinere Schatten naturgemäß nicht wahrgenommen werden können. Als Aushilfsmittel könnte man, um diesen Fehler zu vermeiden, extra dick gegossene Platten benutzen; allein diese erfordern eine genaue und spezielle Kenntnis der Exposition.

Namentlich diese Nachteile legten den Gedanken nahe, die Deckung aus dem Negativ- in das Positivverfahren zu verlegen. Damit wäre jedoch nicht viel gebessert gewesen, da sich nun der umgekehrte Vorgang in den größten Tiefen des Bildes abgespielt hätte. Als einziger Ausweg bleibt die Verwendung von dünnen Diapositiven übrig, die von je einem der Negative in gewohnter Weise hergestellt werden und zur Betrachtung übereinander gelegt werden müssen. Dieses Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß einmal die Aufnahmen der einzelnen Schnitte zeitlich je nach Bedarf eingerichtet werden können, ferner kann eine Durchexposition weder auf dem Negativ, noch auf dem Positiv eintreten. Man wird also auch die feinsten Schatten in den Lichtern, sowie auch in den Tiefen exakt und ohne Schwierigkeiten wahrnehmen können. Endlich — und dies ist vielleicht der größte Vorteil — kann man von einem Gegenstand beliebig viele Schnitte aufnehmen und diese hinterher ganz willkürlich miteinander kombinieren oder einzeln betrachten. Es gehören weder besondere Kenntnisse, noch irgendwelche Übung dazu, um derartige Bilder herzustellen. Die Handgriffe sind dieselben, die jeder mittelmäßige Amateur beherrscht.

Die Herstellung soll in folgendem kurz beschrieben werden.

1. *Der Apparat.* Zur Aufnahme kann jeder der gebräuchlichen Stereoskopapparate mit Balgauszug benutzt werden. Als Format für die fertigen Bilder habe ich dasjenige von der Größe 70 × 70 mm

benutzt. Selbstverständlich kann dieses nach Belieben anders gewählt werden. Unbedingt notwendig ist ein sehr stabiles Stativ, damit der Apparat seine Stellung während der Aufnahme nicht verändert. Für Objekte, welche nur in horizontaler Lage photographiert werden können, ist ein Kameraneiger notwendig. Der Objektivabstand ist nach den Gesichtspunkten zu wählen, die in jedem Lehrbuch der Stereoskopie erörtert werden. Im allgemeinen ist für unsere Aufnahmen eine mäßig übertriebene Stereoskopie von Nutzen, da so die Lage von feineren Details räumlich besser getrennt erscheint; jedoch muß man sich vor einem Übermaß hüten, da sonst die Bilder unwahrscheinlich werden. In den meisten Fällen wird man mit einer Objektivdistanz von 70—80 mm auskommen. Regeln hierüber brauchen nicht aufgestellt zu werden, da sie allgemein bekannt sind.

2. *Das Objekt* (Präparat usw.). Das Objekt muß ebenso wie der Apparat bei jeder der Einzelaufnahmen unbedingt dieselbe Lage beibehalten, da sonst die Deckung der Bilder nicht exakt ausgeführt werden kann. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, bei anatomischen Aufnahmen die Präparate in einen Kasten einzugipsen. Man kann hierfür die Methode, wie sie Fraser[9]) beschreibt, anwenden. Das Präparat wird gut mit Öl bestrichen und in einen Kasten von den entsprechenden Dimensionen gelegt. Darauf wird der Kasten mit Gipslösung gefüllt bis zu einer Höhe, die die tiefste Präparationsebene eben erreicht. Nachdem der Gips erstarrt ist, wird das Präparat herausgehoben und in eine der gebräuchlichen Fixierungsflüssigkeiten gelegt. Die in der Gipsmasse resultierende Höhlung wird sorgfältig geglättet und getrocknet. Nach der Fixierung wird das Präparat in die Gipsmulde eingelegt und da, wo es nötig sein sollte, wird sorgfältig Gips nachgegossen. Auf diese Weise erhält man ein genau passendes Lager, aus dem man das Präparat entfernen kann, ohne befürchten zu müssen, daß seine Lage bei den Aufnahmen verändert wird. Die Oberfläche des Gipses wird zur Vermeidung schädlicher Reflexe geglättet und mit schwarzer oder tiefroter, matter Farbe überzogen. Endlich bringt man auf dem Gips zwei feine weiße, zueinander lotrechte Linien an, die die Seiten des Kastens halbieren. Der Schnittpunkt der nach innen verlängerten Linien soll möglichst mit dem Mittelpunkt des Präparats zusammenfallen.

Handelt es sich um Präparate, bei denen, wie z. B. beim Schädel, der obere Teil abnehmbar ist, so ist nur nötig, eine Lageveränderung zu vermeiden. Man braucht also die Präparate nicht

einzugipsen, sondern sie nur möglichst stabil aufzustellen. Auch hierbei, wie überhaupt bei jeder derartigen Aufnahme, ist es notwendig, ein Kreuz auf dem Hintergrund anzubringen, dessen Mittelpunkt mit dem des Präparats annähernd zusammenfällt und dessen Schenkel das Präparat um ein gutes Stück überragen. Die Art der Aufnahme bei Körpern für stereometrische Zwecke ergibt sich hieraus von selbst.

3. *Die Aufnahme*. Die Aufnahme geht in der Weise vonstatten, daß man das Objekt dem Apparat gegenüber und den Hintergrund parallel der Mattscheibe aufstellt. Es ist zweckmäßig, die Mattscheibe mit Bleistiftlinien zu versehen, welche sie nach beiden Richtungen halbieren. Nun stellt man den horizontalen Schenkel des Kreuzes auf dem Hintergrunde so ein, daß er sich mit der horizontalen Halbierungslinie der Mattscheibe deckt. Die Entfernung des Apparats wird so geregelt, daß man die Schenkel des Kreuzes auf dem Hintergrund bei einer Bildgröße von 70×70 mm noch ein gutes Stück zu Gesicht bekommt. Man stellt bei jeder Aufnahme scharf auf das Kreuz auf dem Hintergrunde ein und verwendet möglichst kleine Blenden, um die ganze Tiefe des Objektivs auszunutzen, ohne die Größe des Bildes zu verändern. Es genügt auch, falls weder Apparat noch Objekt bei allen Einzelaufnahmen ihren Ort verändert haben, nur einmal einzustellen.

Nehmen wir an, es handele sich um die Aufnahme eines Schädels, wobei man die innere Schädelbasis durch das Dach hindurch erblicken soll. Man würde folgendermaßen vorgehen: Nachdem Objekt und Apparat in der eben beschriebenen Weise aufgestellt worden sind, schiebt man die Kassette nach vollendeter Einstellung ein und exponiert. Nunmehr setzt man bei verdecktem Objektiv an die Stelle der exponierten Platte eine neue, entfernt das Schädeldach und exponiert wiederum in der üblichen Weise. Es ist dem Geschmack eines jeden überlassen, was für eine Beleuchtung er wählen will. Heine schlägt eine möglichst homozentrische Beleuchtung vor, da so effektvolle Schlagschatten entstehen, wobei gewisse Einzelheiten gut hervorgehoben werden können. Für das vorliegende Verfahren ist diese Art der Lichtquelle nicht unbedingt nötig, da aus den oben angeführten Gründen die feinsten Details des Objekts ohne künstliche Hilfsmittel wiedergegeben werden. Bei manchen Objekten ist allerdings die homozentrische Beleuchtung ein wesentlicher Faktor zur Unterstützung der plastischen Wirkung.

4. *Die Entwicklung und das Kopieren*. Die Entwicklung ge-

schieht nach den üblichen Gesichtspunkten; ich möchte nicht verfehlen, hierbei auch auf die Vorzüge der Standentwicklung hinzuweisen, wobei unter Vermeidung der Härte Spitzlichter herausgearbeitet werden. Es ist ratsam, daß man die Negative nicht zerschneidet, wie es sonst öfters ausgeführt wird, um gleich die richtige Stellung der Positive zu erhalten, man kopiert die Platte besser wie sie ist.

Wie schon oben angefuhrt, ist es notwendig, zur Betrachtung Diapositive herzustellen, und zwar in der Weise, daß sie leicht übereinandergelegt und gedeckt werden können. Man nimmt also entweder die gewöhnlichen Negativfilms oder besser die von Sann[10]) hergestellten Films mit Celloidinschicht. Es ist zweckmäßig, die Positive weniger tief zu kopieren als gewöhnlich, da sonst beim Übereinanderlegen der einzelnen Films das Gesamtbild unter Umständen zu dunkel wirkt. Betrachtet man ein auf diese Weise hergestelltes Diapositiv, so sieht man die beiden Stereoskopteilbilder nebeneinander wie gewöhnlich. Auf jedem Bild sieht man das Kreuz auf dem Hintergrund, und zwar müssen die Horizontallinien ungefähr in eine Richtung fallen, falls man die Mattscheibe parallel zum Hintergrund aufgestellt hat.

Man verwendet zweckmäßig für die Diapositive das Format 13 × 18, da so das Beschneiden in den richtigen Dimensionen leichter gelingt.

5. *Das Beschneiden der Diapositive und der Betrachtungsrahmen.* Während man sonst die Teilbilder in dem erforderlichen Abstande aufkleben muß, hat man dies bei der vorliegenden Methode nicht nötig, da die Bilder in eine Vorrichtung gebracht werden, die zu gleicher Zeit auf einfache Weise den nötigen Bildabstand einzustellen, als auch die Teilbilder in exakter Weise zur Deckung zu bringen gestattet. Dieser kleine Betrachtungsapparat ist so konstruiert, daß er in jeden der gebräuchlichen, sogenannten amerikanischen Stereoskopgucker ohne weiteres einzustecken ist.

Ein Holzrahmen *a* (vgl. Abb. 1) umschließt eine Mattscheibe *b*; in den beiden Horizontalleisten des Rahmens befinden sich Nuten, in welchen zwei halbe Metallrahmen *c* eingefalzt sind, so, daß sie sich über der Mattscheibe verschieben lassen. Diese Metallrahmen sind symmetrisch eingefügt und lassen sich durch eine Schraube *d* mit doppelten, gegensinnigen Gewinden entgegengesetzt und identisch verschieben. Auf jedem der Metallrahmen befinden sich an homologen Stellen je zwei gleichstarke Metallstifte *e*, welche die Bilder, die mit entsprechenden Stanzlöchern versehen worden sind, jederzeit wieder in gleicher Lage unverrückbar fixieren. An der

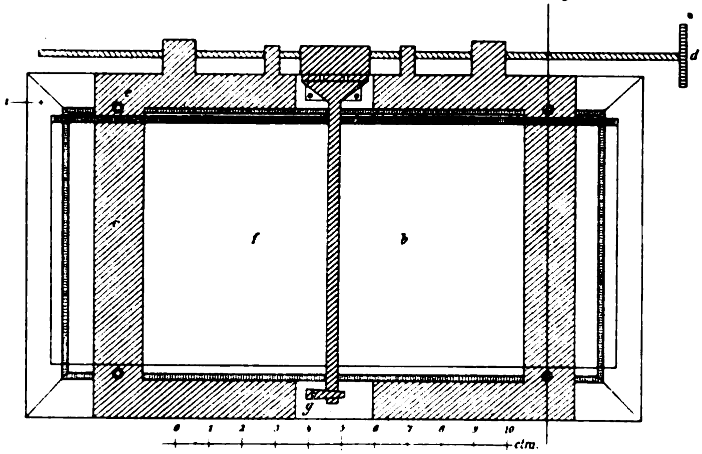
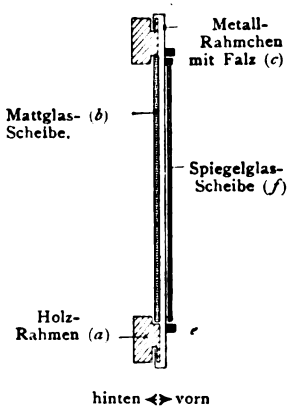


Abb. 1.

Quer-Schnitt



oberen Horizontalkante des Rahmens *a* ist endlich noch eine Spiegelglasscheibe *f* durch ein Scharnier beweglich befestigt, die in ihrer Fassung durch den Vorreiber *g* fest gegen die Mattscheibe gepreßt wird, jedoch so, daß die Metallrahmen *c* auch bei angepreßter Glasscheibe mittels der Schraube *d* verschoben werden können. Zu diesem Zwecke ist der Abstand der Stifte *e* größer gehalten, als die Breite der Glasscheibe *f*. Endlich befinden sich auf der Rückseite des Rahmens an dessen Vertikalleisten zwei Federn zum Einschieben in den Stereoskopgucker.

Zur Betrachtung bringt man die zerschnittenen einzelnen Teilbilder, welche, wie weiter unten näher beschrieben werden wird, mit Stanzlöchern versehen worden sind, in den Betrachtungsapparat, schließt die Glasscheibe *f*, wodurch die Bilder eng zusammengepreßt werden, bringt den Rahmen in einen Stereoskopgucker und verändert die Lage der Bilder durch Drehen an der Schraube *d* solange, bis die gewünschte stereoskopische Wirkung eintritt, d. h. also, bis die Bilder sich in der Entfernung der Objektivdistanz, welche bei der Aufnahme benutzt wurde, befinden. Die geringe Dicke der Films gestattet, mehrere Bilder übereinander in den Apparat zu bringen, so daß also die Deckung mit einem Handgriff exakt gelingt.

Um die Bilder in den nötigen Dimensionen beschneiden zu können, benutzt man ein entsprechendes Beschneideglas, welches ein mit dem Diamanten eingeritztes Kreuz trägt. Dieses Kreuz ist jedoch nicht symmetrisch aufgetragen, sondern in der Weise, daß der horizontale Schenkel vom vertikalen nicht halbiert wird. Man legt das Beschneideglas so auf die Schichtseite des Positivs, daß sich sein Kreuz mit dem auf dem Hintergrunde des Bildes sichtbaren deckt, und zwar muß der längere Horizontalschenkel des Kreuzes auf dem Beschneideglas nach dem Schatten zu, welchen die Zwischenwand des Stereoskopapparats bei der Aufnahme auf die Platte wirft, und welcher sich auf dem Positiv in der Mitte desselben als schwarzer Strich darstellt, liegen. Dann ritzt man mit einem spitzen Messer den Film entsprechend den Kanten des Beschneideglases, worauf sich der Film in den Ritzlinien leicht brechen läßt. Dasselbe nimmt man in entsprechender Weise mit dem zugehörigen Teilbild vor. Bevor man alle Diapositive, die zur Deckung gebracht werden sollen, derartig behandelt, bezeichnet man zweckmäßig die Bilder mit fortlaufenden Ziffern, und die zusammengehörigen stereoskopischen Teilbilder mit *l* (links) und *r* (rechts), wir haben also auf jedem Bild einen Vermerk, wie z. B. 2 *l*. Nach dem Beschneiden nimmt man alle mit dem gleichen Buchstaben versehenen Teilbilder zusammen und bringt zie zur Deckung, wozu das Kreuz des Hintergrundes benutzt wird. Wenn die Bilder exakt übereinander liegen, fixiert man sie in ihrer Stellung zueinander durch feste Holzklammern, wie man sie zum Aufhängen von Bildern benutzt. Dann werden die festgeklemmten Bilder mit der Seite, welche den längeren Abschnitt des Horizontalschenkels des Kreuzes trägt, in eine Stanze gebracht, welche alle Bilder gleichzeitig mit Löchern versieht. Diese Löcher entsprechen genau den Metallstiften *e* auf dem Betrachtungsrahmen.[11])

Zur Betrachtung braucht man also die Bilder jetzt nur so in den Rahmen zu bringen, daß die Positive aufrecht und mit der Schichtseite nach der Glasplatte zu, zu liegen kommen. Sämtliche Handgriffe sind so einfach, daß zu ihrer Beschreibung größere Mühe gehört, als zu ihrer Ausführung.

Zur Anwendung dieser Methode sollen noch einige Anregungen gegeben werden. Wie schon oben erwähnt, hat Mach derartige Bilder für *stereometrische* Zwecke hergestellt. Man könnte z. B. auseinandernehmbare Modelle von körperlichen Ecken herstellen und von diesen Photographien anfertigen, um auf diese Weise die schwer vorstellbaren räumlichen Verhältnisse handgreiflich vor Augen zu führen.

Für die *Kristallographie* wären Aufnahmen, welche die Durchdringung zweier Kristalle darstellen, von Wert.

Die Vorteile, welche die Methode für die *Anatomie* und verwandte Gebiete bietet, sind bereits dargelegt worden. Gleichfalls von großem Nutzen würden Aufnahmen sein, welche rotierende oder versteckte *Maschinenteile* in ihrem Verhältnis zur Umgebung darstellen. Auch diese Aufnahmen lassen sich leicht bewerkstelligen, da man den Bau einer Maschine nunmehr gewissermaßen photographisch verfolgen kann, denn die Aufnahmen können zeitlich getrennt werden.

Es ist mir zum Schluß eine ehrenvolle Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. Mach für die Überlassung der Bilder, Herrn Hofrat Prof. Dr. Rabl für die Überlassung der Präparate und Herrn Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Trendelenbung für die Überlassung von photographischen Apparaten meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Vgl. E. Mach, The Monist, April 1896, und Wiener Elektrotechnische Zeitschrift 1896 u. andere.

2) Vgl. Friedr. Müller, Lage des Mittelohrs im Schädel. Wiesbaden 1903. — L. A. Müller, Über die topographischen Beziehungen des Hirns zum Schädeldach. Inauguraldissertation. Bern 1889. — G. Brühl, Das menschliche Gehörorgan in 8 topographischen Bildern. Berlin 1898. — Hermann, Lehrbuch der topographischen Anatomie. Leipzig 1901.

3) Alec Fraser, A guide to operations on the brain. London 1890.

4) C. Hasse, Die Formen des menschlichen Körpers und die Formänderung bei der Atmung. Jena 1888—90; — Über die Atembewegungen des menschlichen Körpers. Archiv für Anatomie und Physiologie, anatom. Abtl. 1887, 1891 u. 1901.

5) Brewster, The stereoskope (transaction of the scotish royal society of arts, vol. III, part. IV. Edinburgh, Neill & Comp., 1815.)

6) E. Mach, Über wissenschaftliche Anwendungen der Photographie und Stereoskopie. Sitzungsber. der Wiener Akademie, mathem.-naturw. Klasse, II. Abtl., Juni 1866; Photogr. Korrespondenz 1877, Nr. 155; Leipziger Illustr. Zeitung 1867; Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. Leipzig, J. A. Barth, 1896. S. 124. — S. Th. Stein, Das Licht im Dienste der wissenschaftlichen Forschung. Halle 1885. I. S. 325.

7) M. Govi, Application de couches d'or très minces au perfectionnement des cathétomètres et des autres instrument de mesures. Journ. de physique théorique et appl. par d'Almeida. Paris 1876. S. 340.

8) Heine, Beiträge zur vergleichenden und entwicklungsgeschichtlichen Hirntopographie. Zugleich eine stereophotographische Methode zur Lagebestimmung sich deckender Organe durch sukzessive Aufnahme auf dieselbe Platte. Stereoskopischer medizinischer Atlas von Albert Neisser. 46. Lieferung. Leipzig 1902.

9) a. a. O.

10) Die Sannschen Diapositivfilms sind in allen photographischen Handlungen zu haben. Die Fabrik befindet sich in der Umgebung von Dresden.

11) Der Betrachtungsrahmen wurde von der Firma Gebrüder Grundmann in Leipzig, Markt, nach meinen Angaben in recht guter Ausführung hergestellt und ist von dieser Firma zu beziehen. Auch das Beschneideglas und die zugehörige Stanze können von dort bezogen werden.

Erklärung der Tafel.

Abbildung 2. Diese Abbildung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Hofrat Prof. Dr. Mach. Die Aufnahme wurde in der Weise bewerkstelligt, daß ein Holzzylinder auf eine Holzplatte gestellt wurde und daß dann exponiert wurde. Darauf wurde das Objektiv geschlossen und an die Stelle des Holzzylinders eine Holzkugel gelegt. Hierauf wurde nochmals dieselbe Platte exponiert und das Objektiv wiederum geschlossen. Die Entwicklung und Herstellung des Positivs gingen in der üblichen Weise vor sich. Auf dem Bilde erscheint der Zylinder durchsichtig, obwohl man die Holzstruktur deutlich in allen Teilen verfolgen kann. Selbstverständlich kann man den dem Apparat abgewendeten Teil des Zylinders nicht sehen; die Holzstruktur der Kugel und des Zylinders läßt sich genau verfolgen.

Abbildung 3. Ein Schädel wurde in derselben Weise, wie sie in der Abb. 2 beschrieben ist, photographiert. Zunächst wurde das Schädeldach aufgenommen und dieses dann bei geschlossenem Objektiv entfernt, so daß die innere Schädelbasis freilag. Nachdem auch diese exponiert worden war, wurde die Platte in der üblichen Weise behandelt. Auf dem Bilde erscheint das Dach durchsichtig, so daß man alle Einzelheiten der Basis sehen kann. Die Nähte des Daches sowie ein darin befindliches eingebohrtes Loch sind deutlich wahrzunehmen.

Abbildung 4. Für diese Aufnahme wurde ein auseinandernehmbares Gipsmodell der Baucheingeweide benutzt, bei dem die Dünndärme sämtlich entfernt worden sind. Zunächst wurden die Organe in situ exponiert, danach bei geschlossenem Objektiv die Leber entfernt und dieselbe Platte von neuem belichtet und endlich, nachdem das Objektiv wiederum geschlossen war, der Magen und der Querdickdarm entfernt und dieselbe Platte zum drittenmal exponiert. Wie schon ausgeführt, wurde sorgfältig darauf geachtet, daß der Apparat in keiner Weise verrückt oder erschüttert wurde. Auch hierbei wurde die Fertigstellung des Bildes in der üblichen Weise vorgenommen. Auf dem Bilde erscheinen die Leber, der Magen und der Querdickdarm durchsichtig, so daß die Gebilde, die der hinteren Bauchwand anliegen, deutlich zu sehen sind. Es handelt sich hierbei also um die Nieren, die Nebennieren, die Milz, einen Teil des Zwölffingerdarms und ferner um die Bauchspeicheldrüse. Bei dieser Aufnahme kann man die Folgen der Durchexposition, welche bei den Aufnahmen auf eine Platte eintreten können, beobachten. Die linke Niere sowie die Bauchspeicheldrüse sind aus diesem Grunde nur zum Teil sichtbar. Ich danke Herrn Universitätsmodelleur Steger hierdurch bestens für die Überlassung des dargestellten Abgusses, sowie für die Erlaubnis zur Vervielfältigung der Abbildungen.

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Bestimmung von Wellenlängen des Lichts zur Aufstellung eines Normalsystems.

Von Paul Eversheim.

Mit 5 Abbildungen im Text.

Für viele spektroskopische und astrophysikalische Zwecke ist die Kenntnis der Wellenlänge des Lichts bis auf wenige Tausendstel der Angström-Einheit (Å) wünschenswert. Diese Genauigkeit ist mit einem großen Gitter durch Interpolation zwischen nahegelegenen Normalen zu erreichen, die Normalen selbst aber können durch Gitter nicht erhalten werden, die Koinzidenzmethode versagt. Zur Aufstellung eines Normalsystems ist daher die Anwendung einer Interferenzmethode geboten, von denen mir diejenige von Perot und Fabry am zweckmäßigsten erscheint. Als maßgebend für die Messungen sind die Bestimmungen der Internationalen Union,[1]) wonach die Normalen höchstens 50 Å voneinander entfernt sein sollen und die Zahlen möglichst so bestimmt sind, daß sie eine Genauigkeit von einer tausendstel Å aufweisen.

Es sei im folgenden die Methode beschrieben.

Um die Interferenzerscheinungen hervorzurufen, benutzt man eine sogenannte „versilberte Luftschicht". Diese wird so hergestellt, daß man zwei möglichst genau geschliffene planparallele Glasplatten auf einer Seite schwach versilbert und dann genau parallel, die Silberschichten einander zugekehrt, in einem bestimmten Abstand aufstellt. Läßt man dann den Strahlenkegel eines Lichtbündels von homogenem Lichte konvergent durch die so gebildete Luftschicht hindurchfallen, so beobachtet man, wenn man von hinten her mit einem auf unendlich eingestellten Fernrohr den Strahlen entgegenblickt, eine Anzahl konzentrischer Ringe, eine Interferenzerscheinung, die ebenso zustande kommt, wie diejenige dünner Plättchen, wie wir uns an Figur 1 klarmachen wollen.

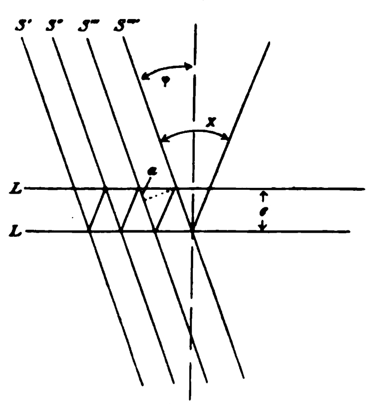


Fig. 1.

Es seien $S'..S''''$ die unter sich parallelen Strahlen eines Bündels von homogenem Lichte von der Wellenlänge λ; sie treffen die Luftschicht etwa unter dem $\sphericalangle \varphi$. Zum Teil werden die Strahlen

geradlinig durch die Schicht hindurchgehen, zum Teil aber auch in derselben reflektiert. Trifft dann ein ankommender Strahl mit einem reflektierten zusammen, so hat letzterer einen Gangunterschied, den wir δ nennen wollen, gegen den ersteren, und ist δ/λ eine ganze Zahl, so verstärken sich beide Strahlen. Da aber die einfallenden Strahlen sehr *häufig* reflektiert werden, so wird nicht nur der benachbarte Strahl seinen Beitrag δ liefern, sondern auch der folgende $2\,\delta$, der dritte $3\,\delta$ usf., woraus man ersieht, daß mit dem Maße der Reflexion eine Verstärkung der Intensität eintritt. Dies geschieht aber nur für den erwähnten Fall, daß δ/λ eine ganze Zahl ist, d. h. für einen bestimmten Einfallswinkel. Die Strahlen fallen indessen unter allen möglichen Richtungen auf, und der allgemeine Fall ist der, daß δ/λ von einer ganzen Zahl abweicht. Aber auch die geringste Abweichung wird bei einer großen Anzahl Reflexionen schließlich zu einem Gangunterschied führen, der gegen einen einfallenden Strahl den Wert $\lambda/2$ besitzt, es findet Auslöschen statt. Daraus folgt, daß nur Strahlen, die so gegen die Luftschicht auffallen, daß sie den Gangunterschied λ, $2\,\lambda$ . . . . $n\,\lambda$ erhalten, sich durch Interferenz verstärken können, alle übrigen müssen sich mehr oder weniger schwächen, woran sich um so mehr Strahlen beteiligen, je häufiger Reflexionen stattfinden, je stärker die Versilberung ist, woraus sich dann als weitere Folge ergibt, daß die Interferenzerscheinungen im gleichen Maße an Schärfe gewinnen.

Mit einem auf Unendlich eingestellten Fernrohr erblickt man nun, da die auffallenden Strahlen symmetrisch um die Beobachtungsachse verteilt sind, wie schon angedeutet, eine Anzahl Ringe, die durch breite, dunkle Zwischenräume voneinander getrennt sind. Von diesen Ringen rückt einer nach dem andern der Mitte zu, und verschwindet dort, sobald man die Platten einander nähert, bis für den Abstand null das ganze Phänomen verschwunden ist, und umgekehrt tritt wieder beim Entfernen der Platten ein Ring nach dem andern in die Erscheinung. Der erste Ring erscheint dann, wenn der Wegunterschied zweier interferierender Strahlen gleich einer Wellenlänge der betreffenden Lichtsorte geworden ist, der zweite bei einem Gangunterschied von zwei Wellenlängen usf., und wir können entsprechend von einer ersten, zweiten usf. Ordnung der Ringe sprechen, die wir mit dem Buchstaben P bezeichnen wollen.

Läßt man gleichzeitig zwei Strahlenbündel auffallen, die beide aus homogenem Lichte bestehen, von denen aber das eine nur Strahlen etwa der roten, das andere solche der grünen Cadmiumlinie besitzt, so beobachtet man zwei Ringsysteme, und hat man

einen genügend großen Plattenabstand, so ist unschwer zu erkennen, daß in bestimmten Intervallen ein roter Ring mit einem grünen zusammenfällt, daß sie koinzidieren. Beobachtet man eine exakte Koinzidenz, d. h. eine solche, bei der ein roter Ring sich genau mit einem grünen deckt, und kennt man die Ordnungszahlen P und P' der Ringe an dieser Stelle, so hat man die Beziehung

$$P . \lambda = P' \lambda',$$

wo $\lambda \lambda'$ die entsprechenden Wellenlängen bedeuten; ist λ bekannt, so berechnet sich die unbekannte Wellenlänge

$$\lambda' = \frac{P . \lambda}{P'} .$$

Um die Ordnungszahlen zu bestimmen, hatten sich Perot und Fabry ein sogenanntes Interferometer konstruiert, einen Apparat, der es gestattete, eine Parallelverschiebung der beiden versilberten Platten vorzunehmen. Das Prinzip ihrer Messung bestand nun darin, die Ordnungszahlen vom Abstande null ausgehend durch Zählen zu ermitteln, eine Arbeit, die außerordentlich mühevoll war, die aber trotzdem von Perot und Fabry zur Bestimmung einiger Quecksilberlinien durchgeführt wurde.

Durch eine Modifikation des Interferometers bildeten dann Perot und Fabry einen Apparat aus, der in weitaus bequemerer Weise zu arbeiten gestattet, und vor allen Dingen von den nicht zu vermeidenden störenden Erschütterungen unbeeinflußt bleibt. Mit einem solchen Apparat, bei dem die Beobachtungen für einen festen bestimmten Abstand der beiden Silberschichten vorgenommen werden, hat auch der Verfasser seine Messungen gemacht, und es dürfte erforderlich sein, denselben eingehend zu besprechen.

Was zunächst die Theorie der Erscheinungen anbelangt, so ist dieselbe sehr einfach und es ergibt sich unschwer der Weg, der zur endgültigen Berechnung eingeschlagen werden muß. Halten wir uns wieder an Figur 1 und nehmen wir an, wir beobachten in der früher beschriebenen Weise die Ringe der grünen Cd-Linie.

Der Abstand der Platten, also die Dicke der Luftschicht sei $= e$, die betreffende Wellenlänge $= \lambda$, dann ist offenbar

$$2\,e = P . \lambda; \quad \text{also } \lambda = \frac{2\,e}{P},$$

und zwar für den Fall, daß die Strahlen senkrecht auffallen, also hier für die Mitte. Bilden aber die einfallenden Strahlen mit der Normalen den Winkel φ, so hat man

$$P = \frac{1}{\lambda}\left(\frac{2\,e}{\cos\varphi} - a\right)$$

oder, da $a = 2e \operatorname{tg} \varphi . \sin \varphi$ ist,

$$P = \frac{1}{\lambda}\left(\frac{2e}{\cos \varphi} - \frac{2e \sin^2 \varphi}{\cos \varphi}\right)$$

und nach entsprechender Umformung

$$P = \frac{2e}{\lambda} \cos \varphi.$$

Wir können die cos-Funktion in einer Reihe entwickeln, und die höheren Potenzen, da φ sehr klein ist, vernachlässigen; dann gelangt man zu dem Ausdruck

$$P = \frac{2e}{\lambda}\left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right). \tag{1}$$

Lassen wir ein Strahlenbündel einer andern Wellenlänge λ' auffallen, so haben wir analog

$$P' = \frac{2e}{\lambda'}\left(1 - \frac{\varphi'^2}{2}\right). \tag{2}$$

Die beiden letzten Gleichungen geben uns das Mittel, die unbekannte Wellenlänge λ' zu berechnen, falls wir für denselben Plattenabstand je einen Versuch mit dem Vergleichslicht von der Wellenlänge λ und mit λ' ausführen, die Winkel messen und die Ordnungszahlen P und P' auf irgendeine Weise ermittelt haben. Setzen wir an Stelle des Inzidenzwinkels φ den wirklich zu messenden Winkel $x = 2\varphi$, bzw. $x' = 2\varphi'$, so erhält der Klammerausdruck die Form $1 - \frac{x^2}{8}$ und $1 - \frac{x'^2}{8}$. Dies in Gleichung (1) und (2) berücksichtigt ergibt, wenn wir bedenken, daß höhere Potenzen von x wegen der Kleinheit des Winkels zu vernachlässigen sind, die einfache Gleichung

$$\frac{P'}{P} = \frac{\lambda}{\lambda'}\left(1 + \frac{x^2}{8} - \frac{x'^2}{8}\right) \tag{3}$$

oder

$$\lambda' = \lambda \frac{P}{P'}\left(1 + \frac{x^2}{8} - \frac{x'^2}{8}\right). \tag{4}$$

Was zunächst die Vergleichslichtquelle anlangt, deren Wellenlänge genau bekannt sein muß, so sind wir glücklicherweise im Besitze von Daten, die, dank der vorzüglichen Messungen von Michelson[2]) außerordentlich genau sein müssen.[3]) Es sind dies Linien aus dem Cadmiumspektrum, von denen sich vorwiegend die rote zum Vergleich eignet, bequemer aber die grüne herangezogen wird. Die Einzelheiten sollen später besprochen werden.

Die Bestimmung der Ordnungszahlen P und P' erscheint auf den ersten Blick etwas schwierig. Es ist indessen leicht, P' zu be-

rechnen, falls man P vorher ermittelt und eine Versuchsreihe mit den zugehörigen Wellenlängen angestellt hat. Die zu messende Wellenlänge λ' ist im allgemeinen genau genug bekannt, um nach Gleichung (3) P' wenigstens angenähert zu berechnen, d. h. so festzustellen, daß der Fehler nur einige Stellen in der zweiten Dezimale einer ganzen Zahl — eben der Ordnungszahl, die nur eine ganze Zahl sein kann — beträgt; der wirkliche Wert muß dann die zunächst liegende ganze Zahl sein. Die Bestimmung von P ist indessen nicht so einfach. Perot und Fabry benutzten dazu ihr Interferometer, die Art der Messung, auf die ich hier nicht näher eingehen will, bietet indessen dieselben Schwierigkeiten, wie sie sich bei der Bestimmung der Wellenlänge nach der oben angegebenen Koinzidenzmethode und dem Zählen der Ringe einstellen, und es scheint mir der Weg, den Lord Rayleigh[4]) zur Ermittelung von P einschlägt, sehr viel einfacher zu sein. Dieser besteht in folgendem:

Hat man die versilberte Luftschicht von einer bestimmten Dicke, einen „Etalon" aufgestellt, mit dem man die Messungen anzustellen gedenkt, so macht man zunächst eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Lichtsorten, deren Wellenlänge bekannt ist. Nun kann man den Abstand der Silberschicht bis auf hundertstel Millimeter genau messen, woraus sich dann aus $P = \frac{2e}{\lambda}$ angenähert der Wert für die Ordnungszahl ergibt. Ist z. B. $e = 3{,}19$, $\lambda = 5085$ Å, so erhält man eine Zahl 12550, von der man weiß, daß der wahre Wert von P, wenn er nicht gleich dieser Zahl ist, jedenfalls in der Nähe liegen muß, und hat man e etwas knapp gemessen, so läßt sich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß P oberhalb 12550 zu suchen ist.

Wir gehen also von dieser Zahl aus und berechnen nach Gleichung (3) P' für eine Wellenlänge λ', nachdem wir durch den Versuch x bzw. x' ermittelten. Findet sich für P' keine ganze Zahl, so stellen wir die gleiche Rechnung mit 12551 an usw., bis zu einem Werte, wo P' eine ganze Zahl ist. Dies kann aber auch Zufall sein; um ganz sicher zu gehen, nimmt man noch etwa fünf weitere Wellenlängen hinzu und berechnet für jede die zugehörige Ordnungszahl, nachdem man immer mit derselben Vergleichslichtquelle die Versuche gemacht hat. Die Werte stellt man in einer Tabelle zusammen und muß dann schließlich zu einer Reihe kommen, die nur aus ganzen Zahlen besteht. Natürlich braucht hier die Messung nicht so exakt zu sein, wie es bei der Bestimmung von Wellenlängen nötig ist, auch kann man sich mit einer einzigen

Aufnahme und einer Messung begnügen, wenngleich dadurch geringe Abweichungen entstehen, die aber nicht ins Gewicht fallen. Eine Reihe aus der Tabelle zur Bestimmung von P lasse ich hier folgen:

$$e = 3{,}19 \text{ mm}$$

Cd			Hg			
rot	grün	blau	gelb I	gelb II	grün	violett
9897,02	12529	13275,02	11004,04	11044,0	11669,04	14620,0

Für die Vergleichslinie Cd 5085,224 Å ergibt sich also ohne allen Zweifel die Zahl $P = 12\,529$ bei einem Plattenabstand von $e = 3{,}19$ mm.

Die Berechnung der Ordnungszahl und natürlich auch der Wellenlänge setzt die Kenntnis des Winkels x bzw. x', unter dem ein Ring sich bildet, für die Vergleichslichtquelle wie auch für das zu untersuchende Licht voraus. Diesen Wert kann man direkt in Graden, Minuten und Sekunden ermitteln, wenn man das Plattenpaar direkt auf den Tisch eines Goniometers passend aufstellt und mittels Fernrohr und Fadenkreuz die Messung in der üblichen Weise ausführt. Hat man ein gutes Instrument und handelt es sich dabei um sehr helle Linien, so liefert diese Methode brauchbare Resultate. In den meisten Fällen aber handelt es sich um Beobachtungen bei sehr schwachem Lichte, so daß die direkte Messung überaus anstrengend und sehr unsicher ist. Es ist daher die photographische Methode vorzuziehen, ja ihre Anwendung sogar geboten. Dadurch wird die eigentliche Messung etwas geändert, wie wir jetzt besprechen wollen. (Figur 2.)

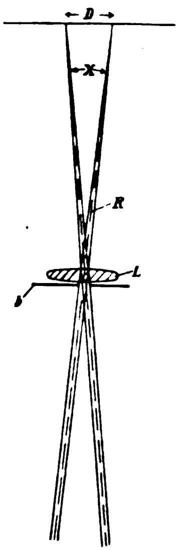


Fig. 2.

Jedes Ringelement wird gebildet durch parallele Strahlen, die durch die Linse L in ihrer Brennebene — der Ebene der photographischen Schicht — vereinigt werden. Der zu einem Ring gehörige Winkel hat seine Spitze offenbar im Hauptpunkte der Linse. Kennt man daher die Brennweite R derselben und mißt den Ringdurchmesser D im Längenmaß, so ist, wenn man bedenkt daß x sehr klein,

$$\operatorname{tg} x = x = \frac{D}{R},$$

so daß für die endgültige Berechnung Gleichung (4) die Form erhält:

$$\lambda' = \frac{P\lambda}{P'}\left(1 + \frac{D^2}{8R^2} - \frac{D'^2}{8R^2}\right). \tag{5}$$

Versuchsanordnung und die Art der Messung.

Wie schon erwähnt, hat man zur Berechnung von Wellenlängen nach der Interferenzmethode eine Lichtquelle zum Vergleich nötig, die eine genau bestimmbare und genau gemessene Linie enthält. Wie wir weiter sahen, finden wir derartige Linien im Cadmiumspektrum, und es wurde zum Vergleich die von Michelson bestimmte grüne Linie herangezogen. Michelson benutzte bei seinen Versuchen die nach ihm benannte Röhre, eine etwas modifizierte Geißlerröhre, die mit einigen Spänen Cadmiummetall versehen wurde, und dadurch, in der üblichen Weise erregt, beim Erhitzen das Cadmiumspektrum gab. Die Linien sind aber ziemlich schwach und eignen sich nicht besonders gut zu Arbeiten mit dem Interferenzapparat; am unangenehmsten macht sich aber die Tatsache fühlbar, daß derartige Röhren sehr bald unwirksam werden und auch schon nach einigen Versuchen an irgendeiner Stelle springen.

Es kam mir daher sehr gelegen, als mir von den Quarzwerken der Firma Heraeus in Hanau eine Cadmiumbogenlampe empfohlen wurde, die an Helligkeit und Reinheit des Spektrums nichts zu wünschen übrig ließ. Diese Lampe besteht aus einer ∩-förmig gebogenen Quarzröhre, deren beide Schenkel im unteren weiteren Teile mit Cadmium gefüllt sind, das mit den in die Quarzwand eingeschliffenen Elektroden aus Nickelstahl metallisch verbunden ist. Die Schenkel werden mit Wasser gekühlt, durch den oberen geschlossenen Teil geht der Lichtbogen hinüber. Die Lampe wird durch einen Induktionsfunken, nachdem man sie vorher erwärmt hat, angezündet und verlangt eine Stromstärke von 4 Ampere (der Bogen hält sich am besten bei einer Spannung von 220 Volt). Es ist nötig, die Luftpumpe angeschlossen zu lassen, da man öfters während des Betriebes nachevakuieren muß.

Ist die Lampe gut montiert, so hat man Störungen nicht zu befürchten und sie leistet vortreffliche Dienste. Ich brenne dieselbe schon einige hundert Stunden, ohne etwas daran geändert zu haben. Allerdings kann man den Einwand erheben, daß die benutzten Linien des unter diesen veränderten Bedingungen erzeugten Spektrums nicht mit denen der Michelsonröhre übereinstimmen. Eine genaue Prüfung, die ich mit der roten und grünen Linie vornahm, ergab indes, daß ein Unterschied in der Wellenlänge nicht zu konstatieren war, die Linien der Bogenlampe also unbedenklich zum Vergleich benutzt werden konnten.[5])

Sämtliche Beobachtungen wurden vermittelst photographischer

Aufnahmen gemacht. Gegenüber der direkten Beobachtung bietet dieses Verfahren den Vorteil, die zum Teil recht schwachen Lichterscheinungen durch längere Expositionszeit festzuhalten, dann kann man später immer wieder mit Hilfe der Platte frühere Messungen kontrollieren und vor allen Dingen auch im nicht sichtbaren Teil des Spektrums Untersuchungen vornehmen. Im übrigen ergibt sich die Anordnung aus Figur 3.

Die Eisenbogenlampe, mit 5—6 Ampere brennend, wirft ihr Licht mittels der Linse L_1 auf den Spalt S_1. Das Strahlenbündel gelangt dann mit Hilfe des totalreflektierenden Prismas P_1 durch die Linse L_2 auf ein mittelgroßes Rowlandsches Konkavgitter G, so daß man in der Ebene des Spaltes S_2 ein scharfes Eisenspektrum erhält. Um sich in diesem zu orientieren, benutzt man das Fernrohr F, mit dem man, nachdem das Prisma P_2 an die

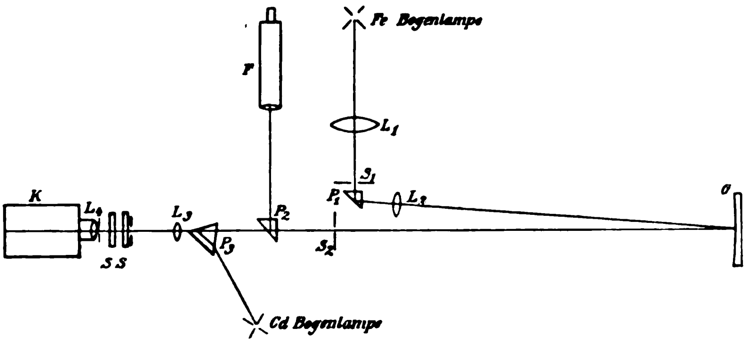


Fig. 3.

betreffende Stelle gerückt, zunächst den Spalt S_2 scharf einstellt und diesen dann mit dem Fadenkreuz zur Koinzidenz bringt. Jetzt entfernt man S_2 und bewirkt durch eine Drehung des Gitters, daß die zu untersuchende Linie, wie vorher der Spalt, nun ihrerseits das Fadenkreuz deckt. Rückt man dann den Spalt S_2 wieder an seine frühere Stelle, nimmt P_2 fort, so kann man durch die Linse L_3 ein Bild des so beleuchteten Spaltes durch die versilberte Luftschicht zwischen den Platten *ss* hindurch auf die kleine Blende der Kamera *k* werfen. Die einfallenden Strahlen der betreffenden Wellenlänge gelangen zur Interferenz und man erhält durch das kegelförmige Lichtbündel in der Brennebene der Quarzlinse L_4 (ca. 15 cm Brennweite) ein System von Ringen, welche man photographieren kann. Die Vergleichslinie wird mittels des eingeschobenen Schwefelkohlenstoffprismas P_3 von der Lichtquelle der Cadmiumbogenlampe

erhalten und durch Drehen des Prismas an die geeignete Stelle gebracht.

Für den Eisenbogen benutzte ich eine Handregulierlampe und zog, unter Benutzung von 220 Volt Spannung, den Bogen möglichst lang aus. War dies der Fall und brannte die Lampe ruhig, so erhielt ich sehr gute Aufnahmen. Freilich stellt ein solcher Eisenbogen hohe Anforderungen an die Geduld des Beobachters. Manchmal brennt er wohl eine Viertelstunde lang ohne sich zu rühren; dann macht er plötzlich die tollsten Sprünge und läßt sich nur sehr schwer wieder beruhigen. Ich habe auch einen Eisenbogen im Vakuum gebrannt, das Flackern war aber hier noch stärker.

Was die Anordnung der beweglichen Teile des ganzen Apparats anbelangt, so waren dieselben natürlich zwangläufig. Mit einigen Griffen konnte man, unter Zuhilfenahme geeigneter Schienen und Schlitten die gewünschten Veränderungen vornehmen und dadurch, auch im Dunkeln, Spalte und Prismen an die richtige Stelle bringen.

Bedingungen für richtiges Funktionieren.

1. Planparallelität der Luftschicht.

Wie wir schon früher öfters sahen, haben wir zu unseren Versuchen eine versilberte Luftschicht von bestimmter Dicke nötig. Dazu benutzen wir zwei Glasplatten, und um diese in einem bestimmten Abstand voneinander aufzustellen, brauchen wir Distanzstücke. Diese werden am Rande der Platten an drei Punkten angebracht, worauf man jene mit Federn zusammenpreßt. Das Prinzip einer solchen Presse erhellt aus Figur 4.

Die Ansicht *a* zeigt die Anordnung, während man aus dem Schnitt *b* den Mechanismus ersieht. Ein kräftiger Gußeisenrahmen *E* besitzt in der Mitte eine Öffnung, an deren Rand der Wulst *w* aufgedreht ist. Auf diesen Wulst kommt die eine Platte zu liegen; dann legt man die Distanzstücke *d*, kleine Kugeln, ein und deckt mit der anderen Platte ab. An jedem der drei Schraubenbolzen *S* befindet sich in der Längsachse verschieb- und feststellbar eine Feder *f* verbunden mit einer Brücke *b*, die eine Schraube *s* trägt. Mit der letzteren kann die Feder angespannt werden, unabhängig von der Stellung derselben am Schraubenbolzen.

Als Distanzstücke wurden die glasharten und schön gearbeiteten Kugeln eines Kugellagers genommen. Es ist erstaunlich, wie genau diese kleinen Maschinenelemente gearbeitet sind. Gleich nach Zu-

sammensetzung des Apparats erblickt man schon in homogenem Lichte die Interferenzringe, die dann noch durch genaues Parallelstellen der beiden Platten scharf eingestellt werden, wozu ein leichtes Spannen der Federn *f* mittels der Schraube *s* ausreicht. Dieses Justieren ist freilich die Hauptaufgabe des Experimentators. Wir sahen oben, daß zur Berechnung der Wellenlänge die Kenntnis des Winkels x, unter dem der Ring entsteht, erforderlich ist. Die geringste Änderung im Plattenabstand bewirkt auch eine Änderung des Ringdurchmessers und damit des Winkels x; ist daher die Luftschicht, wenn auch noch so schwach, keilförmig, so wird dieser sich ändern, wenn die auffallenden Strahlen sich in der Keilrichtung verschieben. Arbeitet man mit verschiedenen Lichtquellen, so ist es sehr gut möglich, daß die wirksamen Strahlen nicht immer die-

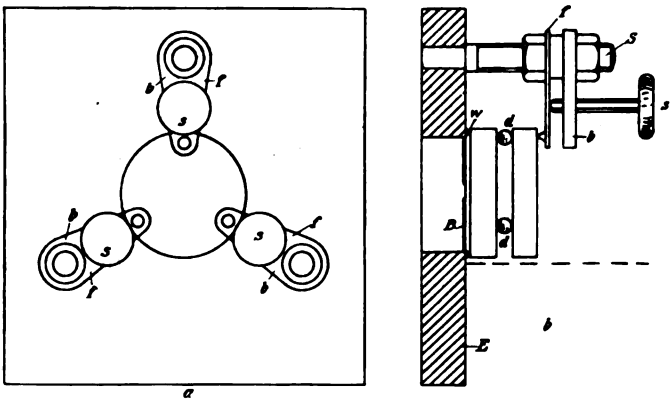


Fig. 4.

selbe Stelle des Plattenpaares treffen, es müssen daher bei keilförmiger Luftschicht Fehler entstehen.

Die Eigentümlichkeit, daß der Durchmesser eines Ringes sich mit der geringsten Änderung im Plattenabstand ebenfalls ändert, bietet zugleich das Mittel, den Apparat zu justieren. Zu diesem Zwecke ist der nach Figur 3 beschriebene Plattenhalter auf ein Gestell montiert, das eine Verschiebung desselben in horizontaler sowie auch in vertikaler Richtung gestattet. So kann man bewirken, daß die Strahlen die verschiedensten Stellen des Plattenpaares durchdringen und kann dann so lange den Druck der Federn *f* ändern, bis in einem Bereich von etwa 3 cm Durchmesser eine Änderung in der Größe des Ringes mit dem Auge nicht mehr wahrnehmbar ist. Um aber eine etwa noch fehlerhafte Einstellung unschädlich und etwaige Unebenheiten der Silber-

schichten ebenfalls wirkungslos zu machen, wird bei den endgültigen Versuchen eine Blende *b* mit einer Öffnung von 3 mm dicht vor die Platte geschoben, desgleichen besitzt die Kameralinse eine Blende von 1,5 mm Öffnung.

2. Gleichmäßigkeit der Silberschicht.

Was die Versilberung der Platten anbelangt, so muß dieselbe mit der größten Sorgfalt vorgenommen werden. Ungleichförmigkeit der Schichtdicke, Wolkenbildung muß vermieden, jedenfalls auf ein Minimum gebracht werden, da sonst dieselben Fehler entstehen müssen, wie unter 1. angegeben. Es muß ferner die Stärke der Versilberung ein gewisses Maß besitzen; ist diese zu stark, so dringt zu wenig Licht durch, die Erscheinung wird zu undeutlich, ist sie hingegen zu schwach, so hat man zu wenig Reflexionen, die Ringe werden unscharf. Der Versuch gibt hier das richtige Maß.

3. Berücksichtigung der Linsenfehler.

Die Blende *b* der Linse *L* (Fig. 2) sorgt dafür, daß alle Strahlen durch die Mitte der letzteren hindurchgehen. Der Abstand der Linse von der photographischen Schicht bleibt für alle Aufnahmen derselbe, so daß wir eine mittlere Brennweite *R* haben, die immer den gleichen Wert behält. Mathematisch genommen läßt sich dann allerdings nur Licht von einer bestimmten Wellenlänge scharf einstellen; praktisch sind die Unterschiede so gering, daß sie nicht merklich auftreten, wir also auch unbedenklich diese Vereinfachung vornehmen dürfen. Eine Prüfung der Resultate lehrt, daß zur Bestimmung von *R* ein guter Maßstab ausreicht und daß es genügt, noch die zehntel Millimeter festzustellen. Eine größere Genauigkeit erzielen zu wollen wäre überdies zwecklos, da ja der Abstand der photographischen Schicht wohl innerhalb eines zehntel Millimeters bei Ausführung der Versuche variabel sein dürfte.

4. Korrektion wegen Temperaturänderung.

Bei den Messungen kann eine Erscheinung, hervorgerufen durch Temperaturänderungen, recht störend auftreten. Die Änderung von einem zehntel Grad ruft, wegen der Ausdehnung der Stahlkugeln, schon eine recht merkliche Änderung im Ringdurchmesser hervor. Da Temperaturschwankungen innerhalb dieses Bereiches schwer zu vermeiden sind, so muß man wenigstens dafür sorgen, daß der Versuch bei möglichst gleichmäßig steigender oder abnehmender Temperatur erfolge. Dann macht man vor und nach der Aufnahme

der zu messenden Linie eine Aufnahme mit der Vergleichslichtquelle und benutzt zur Berechnung den Mittelwert, der sich aus beiden ergibt.

5. Prüfung der Phasenänderung.

Die Gleichung (5) setzt bei Berechnung der Wellenlänge λ' voraus, daß der Plattenabstand oder die Dicke der versilberten Luftschicht für λ' derselbe sei, wie für λ. Dies ist indessen nicht der Fall, es ändert sich vielmehr der Abstand von Wellenlänge zu Wellenlänge und zwar aus dem bekannten Grunde, daß je nach der Farbe ein Lichtstrahl bei der Reflexion an Silberschichten mehr oder weniger tief in diese hineindringt. Wenngleich dies selbst für die am stärksten eindringenden Wellenlängen außerordentlich wenig ist, so genügt der Umstand doch, um für genaue Messungen Berücksichtigung zu fordern, ja, die eingehende Prüfung dieser Erscheinung ist eine der Hauptaufgaben bei der Messung.

Es zeigt der Versuch, daß mit abnehmender Wellenlänge das Eindringen in die Silberschicht größer wird. Wir können annehmen, daß für die Vergleichslichtquelle, also im vorliegenden Falle für die grüne Cadmiumlinie die Reflexion für einen Abstand erfolge, mit dem verglichen die kürzeren Wellen alle einen größeren, die längeren hingegen einen kleineren besitzen, gerade so, als ob man wirklich den Abstand entsprechend ändere.

Bestimmt man nun die Ordnungszahl P eines Ringes[6]) des Vergleichslichtes, so muß man eine ganze Zahl erhalten. Nimmt man aber dieselbe Messung für die rote Cadmiumlinie vor, so erblickt man den Ring bei einem *kleineren* Abstand, und da die Ordnungszahl mit wachsendem Abstand auch wächst, so muß zur Ordnungszahl der roten Linie noch ein kleiner Bruchteil ε hinzukommen um, wie erforderlich, auf den größeren Abstand zu beziehen. Umgekehrt wird man für die kürzeren Wellen einen entsprechenden Betrag abziehen müßen.

Der absolute Betrag ε dieses Bruchteiles kann sich nicht ändern, wenn der Plattenabstand verändert wird, da ja die Tiefe des Eindringens in die Schicht nicht von demselben abhängt. Macht man also eine Aufnahme bei einem Plattenabstand von 5 mm für die rote Cadmiumlinie und berechnet die Ordnungszahl, so erhält man den Wert $P' + \varepsilon$; wiederholt man den Versuch für einen Abstand von 3 mm, so muß sich der Wert $P_0' + \varepsilon$ ergeben, wobei aber vorausgesetzt ist, daß die Wellenlänge Cd rot genau bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, so kann man sich für die beiden verschiedenen

Plattenabstände zwei entsprechende Gleichungen bilden und daraus die unbekannten Größen λ' und ε berechnen.

Die besprochene Eigentümlichkeit der Silberschicht verlangt also zur endgültigen Berechnung von Wellenlängen eine Korrektionstabelle oder besser, eine Kurve, in der die Änderung von P mit der Wellenlänge graphisch eingetragen ist. In der Figur 5 sind als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die entsprechenden Bruchteile ε der Ordnungszahlen verzeichnet. Dabei ist für die grüne Vergleichslinie ε, die *Phasenänderung* = null gesetzt.

Berechnung der Versuchsresultate.

Vorbemerkungen. Im nachfolgenden bezeichnet R die mittlere Brennweite der Kameralinse, D den Ringdurchmesser des Vergleichslichtes der grünen Cadmiumlinie $\lambda = 5085{,}824$ Å, D' denjenigen der zu messenden Wellenlänge. Um die Durchmesser zu bestimmen, benutzte ich die vorzügliche Teilmaschine unseres Instituts, die auch zum Ausmessen der Gitterspektra benutzt wird und nach den Angaben von Kayser[7]) mit einem Druckerwerk versehen ist; auf den Schraubengang = $^1/_3$ mm beziehen sich R und D als Einheit. Die Fehler der nach der Rowlandschen Methode hergestellten Schraube — an sich schon minimal — kommen bei den hier vorliegenden kleinen Meßbereichen nicht in Betracht. Damit man über die Größe der Fehler beim Messen von D und D' ein Urteil gewinne, lasse ich einige Beobachtungsreihen folgen:

Cd, λ = 5085,82	Cd, λ = 6438,47	Fe, λ = 4494,57 Å
D = 10,500	10,490	12,435
500	495	440
515	500	425
495	482	435
480	480	442
488	495	425
Mittel = 10,496	10,490	12,433

Die wahrscheinlichen Fehler betragen demnach für:

$\lambda = 5085{,}82$, $\lambda = 6438{,}47$, $\lambda = 4494{,}57$ Å
$f = \pm 3{,}2$ $f = \pm 3{,}2$, $f = \pm 2{,}0$

der letzten Stelle.

Sollen die tausendstel Å sicher sein, so darf der Fehler nicht erheblich größer ausfallen.

In den folgenden Tabellen sind sämtliche Werte auf die grüne Cadmiumlinie $\lambda = 5085{,}824$ Å bezogen. Jede Linie wird zweimal

mittels verschiedener Aufnahmen, zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Von jeder Aufnahme werden die drei innersten Ringe benutzt, so daß für jede Wellenlänge sechs Messungen vorliegen.

Berechnung der Phasenverschiebung

ε für die rote Cd-Linie, $\lambda = 6438{,}4722$ Å.

A) *Abstand der versilberten Platten* $e = 4{,}75$ mm, $R = 423{,}75$.

1. Mittel aus 6,780[8])

6,730

$D = 6{,}755$

$D' = 10{,}650$

$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000318$

$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000789$

Differenz + 1 = 0,9999529.

P wurde gefunden zu 18684, also berechnet sich P' nach Gleichung (5):

$P' = 14758{,}014$, demnach $\varepsilon = +0{,}014$.

2. 11,090

11,080

$D = 11{,}085$

$D' = 14{,}500$

$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000855$

$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001464$

Differenz + 1 = 0,9999391.

$P = 18683$; $P' = 14757{,}002$; $\varepsilon = +0{,}02$.

3. 14,142

14,138

$D = 14{,}140$

$D' = 17{,}560$

$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001392$

$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0002146$

Differenz + 1 = 0,9999246.

$P = 18682$; $P' = 14757{,}02$; $\varepsilon = +0{,}02$.

4. Neue Aufnahme. $R = 423,75.$

$$\begin{array}{r} 9,576 \\ 9,560 \\ \hline D = 9,568 \\ D' = 7,877 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0,0000637 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000432 \\ \hline \text{Differenz} + 1 = 1,0000205. \end{array}$$

$P = 18684;\quad P' = 14759,013;\quad \varepsilon = +0,013.$

5.

$$\begin{array}{r} 13,012 \\ 13,000 \\ \hline D = 13,006 \\ D' = 12,613 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0,0001178 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001107 \\ \hline \text{Differenz} + 1 = 1,0000071. \end{array}$$

$P = 18683;\quad P' = 14758,02;\quad \varepsilon = +0,02.$

6.

$$\begin{array}{r} 15,726 \\ 15,712 \\ \hline D = 15,720 \\ D' = 16,082 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0,0001720 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001800 \\ \hline \text{Differenz} + 1 = 0,9999920. \end{array}$$

$P = 18682;\quad P' = 14757,014;\quad \varepsilon = +0,014.$

Als Mittelwert aus diesen sechs Werten ergibt sich für den Phasensprung der Wert:

$$\begin{array}{r} 0,014 \\ 0,020 \\ 0,020 \\ 0,013 \\ 0,020 \\ 0,014 \\ \hline \varepsilon = 0,017. \end{array}$$

B) Abstand der versilberten Platten $e = 3,19$.

1. $R = 426,75$.

$$10,485$$
$$\underline{10,465}$$
$$D = 10,475$$
$$D' = 11,490$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000753$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000906$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0,9999847.$$

$P = 12532$; $P' = 9899 + 0,022$; $\varepsilon = + 0,022$.

2.

$$15,057$$
$$\underline{15,023}$$
$$D = 15,040$$
$$D' = 16,725$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001553$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001920$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0,9999633.$$

$P = 12531$; $P' = 9898,018$; $\varepsilon = + 0,018$.

3.

$$18,532$$
$$\underline{18,500}$$
$$D = 18,516$$
$$D' = 20,690$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0002353$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0002938$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0,9999415.$$

$P = 12530$; $P' = 9897,015$; $\varepsilon = + 0,015$.

4. Neue Aufnahme. $R = 426,75$.

$$10,510$$
$$\underline{10,496}$$
$$D = 10,507$$
$$D' = 10,490$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000757$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000755$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}0000002.$$

$$P = 12528; \quad P' = 9896{,}015; \quad \varepsilon = +0{,}015.$$

5.

$$15{,}080$$
$$15{,}052$$
$$D = 15{,}066$$
$$D' = 16{,}040$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001558$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001766$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999792.$$

$$P = 12527; \quad P' = 9885{,}017; \quad \varepsilon = +0{,}017.$$

6.

$$18{,}550$$
$$18{,}545$$
$$D = 18{,}552$$
$$D' = 20{,}120$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0002362$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0002778$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999584.$$

$$P = 12526; \quad P' = 9894{,}02; \quad \varepsilon = +0{,}02.$$

Daraus berechnet sich der Mittelwert für den Phasensprung:

0,022
0,018
0,015
0,015
0,017
0,002

$$\varepsilon = 0{,}018.$$

Man kann also aus den beiden Mittelwerten $\varepsilon = 0{,}017$ und $\varepsilon = 0{,}018$ für die verschiedenen Abstände den oberen Ast der Kurve in Figur 5 konstruieren. Der untere Teil der Kurve wurde, wie später erwähnt, nach den Werten von Perot und Fabry eingezeichnet.

Ich gebe nun im nachstehenden die Werte von einer Anzahl Eisenlinien, die ich in gewissen Abständen aus dem Eisenspektrum herausgegriffen habe, und zwar wählte ich dabei solche Linien, die auch kürzlich von Ch. Fabry und H. Buisson[9]) bestimmt wurden. Die Werte für P' sind allemal nach der Kurve Figur 5 korrigiert.

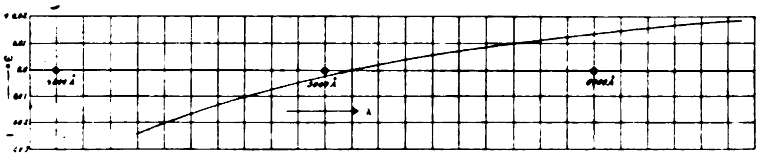


Fig. 5.

C) Abstand der Platten $e = 4{,}75$.

Fe, $\lambda = 4282{,}411$ nach Fabry und Buisson. $R = 423{,}75$.

1.

$$\begin{array}{r} 7{,}522 \\ 7{,}505 \\ \hline D = 7{,}513 \\ D' = 8{,}644 \end{array}$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000393$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000520$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999873.$$

$P = 18684$; $P' = 22188{,}975$; $\lambda' =$ **4282,4127** Å.

2.

$$\begin{array}{r} 11{,}593 \\ 11{,}580 \\ \hline D = 11{,}586 \\ D' = 11{,}832 \end{array}$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000934$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000974$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999960.$$

$P = 18683$; $P' = 22187{,}975$; $\lambda' =$ **4282,4127** Å.

3.

$$\begin{array}{r} 14{,}564 \\ 14{,}542 \\ \hline D = 14{,}553 \\ D' = 14{,}340 \end{array}$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001474$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001431$$

$$\text{Differenz} + 1 = 1{,}0000043.$$

$P = 18682$; $P' = 22186{,}975$; $\lambda' =$ **4282,4117 Å.**

4. Neue Aufnahme. $R = 423{,}75.$

$$6{,}110$$
$$6{,}100$$
$$D = 6{,}105$$
$$D' = 13{,}613$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000260$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001290$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9998970.$$

$P = 18684$; $P' = 22186{,}975$; $\lambda' =$ **4282,4117 Å.**

5.

$$10{,}704$$
$$10{,}700$$
$$D = 10{,}702$$
$$D' = 10{,}956$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000797$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000835$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999962.$$

$P = 18683$; $P' = 22187{,}975$; $\lambda =$ **4282,4127 Å.**

6.

$$13{,}860$$
$$13{,}830$$
$$D = 13{,}845$$
$$D' = 15{,}805$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001334$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001739$$

$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999595.$$

$P = 18682$; $P' = 22185{,}975$; $\lambda' =$ **4282,4136 Å.**

Als Mittelwert folgt aus diesen sechs Messungen:

4127
4127
4117
4117
4127
4136

$\lambda' =$ **4282,4125** Å.

Die Abweichung von Fabry und Buisson beträgt + 0,001 Å.

Fe, $\lambda = 4375,939$ nach Fabry und Buisson. $R = 423,75$.

1.

$$\begin{aligned} & 10,308 \\ & 10,252 \\ D &= 10,280 \\ D' &= 9,753 \\ \frac{D^2}{8R^2} &= 0,0000735 \\ \frac{D'^2}{8R^2} &= 0,0000662 \\ \text{Differenz} + 1 &= 1,0000073. \end{aligned}$$

$P = 18683$; $P' = 21713,98$; $\lambda' =$ **4375,9424** Å.

2.

$$\begin{aligned} & 13,558 \\ & 13,508 \\ D &= 13,533 \\ D' &= 12,709 \\ \frac{D^2}{8R^2} &= 0,0001275 \\ \frac{D'^2}{8R^2} &= 0,0001124 \\ \text{Differenz} + 1 &= 1,0000151. \end{aligned}$$

$P = 18682$; $P' = 21712,98$; $\lambda' =$ **4375,9444** Å.

3.

$$\begin{aligned} & 16,157 \\ & 16,100 \\ D &= 16,128 \\ D' &= 15,080 \\ \frac{D^2}{8R^2} &= 0,0001811 \\ \frac{D'^2}{8R^2} &= 0,0001583 \\ \text{Differenz} + 1 &= 1,0000228. \end{aligned}$$

$P = 18681$; $P' = 21711,98$; $\lambda' =$ **4375,9454** Å.

4. Neue Aufnahme. $R = 423,75.$

$$\begin{array}{rl} & 6,070 \\ & 6,055 \\ \hline D = & 6,062 \\ D' = & 10,150 \\ \frac{D^2}{8R^2} = & 0,0000256 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = & 0,0000717 \\ \hline \end{array}$$

Differenz + 1 = 0,9999539.

$P = 18684;\quad P' = 21713,98;\quad \lambda' =$ **4375,9444** Å.

5.

$$\begin{array}{rl} & 10,705 \\ & 10,676 \\ \hline D = & 10,690 \\ D' = & 13,052 \\ \frac{D^2}{8R^2} = & 0,0000795 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = & 0,0001186 \\ \hline \end{array}$$

Differenz + 1 = 0,9999609.

$P = 18683;\quad P' = 21712,98;\quad \lambda' =$ **4375,9414** Å.

6.

$$\begin{array}{rl} & 13,825 \\ & 13,830 \\ \hline D = & 13,828 \\ D' = & 15,370 \\ \frac{D^2}{8R^2} = & 0,0001331 \\ \frac{D'^2}{8R^2} = & 0,0001644 \\ \hline \end{array}$$

Differenz + 1 = 0,9999687.

$P = 18682;\quad P' = 21711,98;\quad \lambda' =$ **4375,9434** Å.

Aus diesen sechs Messungen folgt der Mittelwert:

4375,9424
9444
9453
9444
9414
9434

$\lambda' =$ **4375,9435,**

also ein Unterschied von + 0,004 Å gegen den Wert von Fabry und Buisson.

Fe, $\lambda' = 4494,576$ Å nach Fabry und Buisson. $R = 423,75$.

1.

$$9,241$$
$$9,227$$
$$D = 9,234$$
$$D' = 8,018$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000593$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000447$$

Differenz + 1 = 1,0000146.

$P = 18683$; $P' = 21140,98$; $\lambda' =$ **4494,5802** Å.

2.

$$12,740$$
$$12,730$$
$$D = 12,735$$
$$D' = 11,489$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001129$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000919$$

Differenz + 1 = 1,0000210.

$P = 18682$; $P' = 21139,98$; $\lambda' =$ **4494,5812** Å.

3.

$$15,505$$
$$15,468$$
$$D = 15,486$$
$$D' = 14,161$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001669$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001396$$

Differenz + 1 = 1,0000273.

$P = 18681$; $P' = 21138,98$; $\lambda' =$ **4494,5812** Å.

4. Neue Aufnahme. $R = 423,75$.

$$10,355$$
$$10,312$$
$$D = 10,333$$
$$D' = 9,268$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000743$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000598$$

Differenz + 1 = 1,0000145.

$P = 18683$; $P' = 21140,98$; $\lambda' =$ **4494,5812** Å.

5.
$$13{,}605$$
$$13{,}570$$
$$D = 13{,}587$$
$$D' = 12{,}407$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001285$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001071$$
$$\text{Differenz} + 1 = 1{,}0000214.$$
$$P = 18682; \quad P' = 21139{,}98; \quad \lambda' = \mathbf{4494{,}5833} \text{ Å}.$$

6.
$$16{,}183$$
$$16{,}152$$
$$D = 16{,}168$$
$$D' = 14{,}920$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001820$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001550$$
$$\text{Differenz} + 1 = 1{,}0000270.$$
$$P = 18681; \quad P' = 21138{,}98; \quad \lambda' = \mathbf{4494{,}5802} \text{ Å}.$$

Daraus folgt der Mittelwert:

4494,5802
5812
5812
5812
5833
5802

$$\lambda' = \mathbf{4494{,}5812} \text{ Å}.$$

Also ein Unterschied von + 0,005 Å gegen Fabry und Buisson.

Fe, $\lambda = 4859{,}759$ Å nach Fabry und Buisson. $R = 423{,}75$.

1.
$$8{,}730$$
$$8{,}757$$
$$D = 8{,}744$$
$$D' = 9{,}322$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000532$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000605$$
$$\text{Differenz} + 1 = 0{,}9999927.$$
$$P = 18684; \quad P' = 19552{,}99; \quad \lambda' = \mathbf{4859{,}7606} \text{ Å}.$$

2.

$$\begin{array}{r} 12,447 \\ 12,428 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 12,437$$

$$D' = 12,702$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001076$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001123$$

Differenz + 1 = 0,9999954.

$P = 18683$; $P' = 19551,99$; $\lambda' =$ **4859,7606** Å.

3.

$$\begin{array}{r} 15,221 \\ 15,245 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 15,233$$

$$D' = 15,328$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001615$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001635$$

Differenz + 1 = 0,9999980.

$P = 18682$; $P' = 19550,99$; $\lambda' =$ **4859,7617** Å.

4. Neue Aufnahme. $R = 423,75$.

$$\begin{array}{r} 7,560 \\ 7,542 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 7,551$$

$$D' = 8,168$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000396$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000464$$

Differenz + 1 = 0,9999932.

$P = 18684$; $P' = 19552,99$; $\lambda' =$ **4859,7629** Å.

5.

$$\begin{array}{r} 11,6 \\ 11, \\ \hline \end{array}$$

$$D = 11,626$$

$$D' = 11,898$$

$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000941$$

$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000985$$

Differenz + 1 = 0,9999956.

$P = 18683$; $P' = 19551,99$; $\lambda' =$ **4859,7617** Å.

6.

$$\begin{array}{r} 14{,}627 \\ \underline{14{,}615} \\ D = 14{,}621 \\ D' = 14{,}737 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0001488 \\ \underline{\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001512} \\ \text{Differenz} + 1 = 0{,}9999976. \end{array}$$

$P = 18682$; $P' = 19550{,}99$; $\lambda' =$ **4859,7606 Å.**

Daraus folgt der Mittelwert:

$$\begin{array}{r} 4859{,}7906 \\ 7606 \\ 7617 \\ 7629 \\ 7617 \\ \underline{7606} \\ \lambda' = \mathbf{4859{,}7613}\ \text{Å}. \end{array}$$

also ein Unterschied von + 0,002 Å gegen Fabry und Buisson.

Fe, $\lambda = 5232{,}960$ nach Fabry und Buisson. $R = 423{,}75$.

1.

$$\begin{array}{r} 7{,}487 \\ \underline{7{,}481} \\ D = 7{,}483 \\ D' = 10{,}410 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000390 \\ \underline{\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0000754} \\ \text{Differenz} + 1 = 0{,}9999842. \end{array}$$

$P = 18684$; $P' = 18158{,}0$; $\lambda' =$ **5232,9602 Å.**

2.

$$\begin{array}{r} 11{,}600 \\ \underline{11{,}624} \\ D = 11{,}612 \\ D' = 13{,}726 \\ \frac{D^2}{8R^2} = 0{,}0000938 \\ \underline{\frac{D'^2}{8R^2} = 0{,}0001311} \\ \text{Differenz} + 1 = 0{,}9999627. \end{array}$$

$P = 18683$; $P' = 18157{,}0$; $\lambda' =$ **5232,9626 Å.**

3.

$$\begin{array}{r} 14,598 \\ 14,582 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 14,590$$
$$D' = 16,405$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001482$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001873$$

Differenz + 1 = 0,9999609.

$P = 18682$; $P' = 18156$; $\lambda' =$ **5232,9614 Å.**

4. Neue Aufnahme. $R = 423,75$.

$$\begin{array}{r} 5,973 \\ 5,934 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 5,954$$
$$D' = 9,300$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000247$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0000602$$

Differenz + 1 = 0,9999645.

$P = 18684$; $P' = 18518$; $\lambda' =$ **5232,9650 Å.**

5.

$$\begin{array}{r} 10,637 \\ 10,631 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 10,634$$
$$D' = 12,873$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0000787$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001153$$

Differenz + 1 = 0,9999634.

$P = 18683$; $P' = 18157$; $\lambda' =$ **5232,9662 Å.**

6.

$$\begin{array}{r} 13,782 \\ 13,776 \\ \hline \end{array}$$

$$D = 13,779$$
$$D' = 15,674$$
$$\frac{D^2}{8R^2} = 0,0001321$$
$$\frac{D'^2}{8R^2} = 0,0001710$$

Differenz + 1 = 0,9999611.

$P = 18682$; $P' = 18156$; $\lambda' =$ **5232,9626 Å.**

Daraus folgt als Mittelwert:

$$\begin{array}{r} 5232{,}9602 \\ 9626 \\ 9614 \\ 9650 \\ 9662 \\ 9626 \\ \hline \lambda' = \mathbf{5232{,}9630.} \end{array}$$

Also ein Unterschied von + 0,003 Å gegen den Wert von Fabry und Buisson.

Die Angabe der vorstehenden Messungen und Versuchsresultate soll in erster Linie dazu dienen, die Brauchbarkeit der Methode darzutun. Einzelne Messungen lassen in bezug auf Übereinstimmung nichts zu wünschen übrig, während allerdings bei anderen auch Abweichungen bis zu $6 \cdot 10^{-3}$ Å vorkommen. Es liegt dies offenbar an der Stärke oder auch dem Bau der zu untersuchenden Linie, deren Ringdurchmesser sich weniger exakt bestimmen lassen. Um ein Urteil zu gewinnen, wie leicht Fehler vorkommen, möge man berücksichtigen, daß es genügt, um eine Abweichung von einer tausendstel Angström-Einheit zu bekommen, einen Fehler von $\pm$ 0,005 (= 0,0016 mm) bei der Messung des Ringdurchmessers zu begehen, wenn $D = 13$ im Mittel angenommen und D' als richtig bestimmt vorausgesetzt wird. Die Verhältnisse bei der Berechnung werden allerdings bei kleineren Ringen etwas günstiger, aber der Ablesungsfehler wegen der Unschärfe der Ringe wohl im gleichen Maße größer, so daß dadurch nichts gewonnen ist. Bedenkt man, daß die Resultate unter den verschiedensten Bedingungen erhalten, daß große und kleine Ringdurchmesser genommen, daß mit Ringen höherer und niedrigerer Ordnungszahl verglichen, verschiedene Aufnahmen benutzt wurden usw., so darf man wohl ein gewisses Vertrauen in die Richtigkeit der Zahlen setzen. Dennoch aber muß es auffallen, daß die hier gefundenen Werte sämtlich größer sind als die von Fabry und Buisson, was die Vermutung nahelegt, daß die Abweichungen einer regelmäßigen Ursache entstammen, und man wird diese zunächst da suchen, wo die schwache Seite der Methode liegt. Diese besteht aber unzweifelhaft in der Phasenverschiebung. So findet Lord Rayleigh[10]) einen weitaus größeren Unterschied zwischen Cd grün und rot als ich ihn gefunden und Perot und Fabry[11]) ihn feststellten.

Perot und Fabry	$\varepsilon = 0{,}013$,
Eversheim	0,018,
Lord Rayleigh	**0,050**.

Auffallend ist es, daß Rayleigh für die blaue Cd-Linie denselben Betrag für die Phasenverschiebung findet wie für die grüne.[12]) Man könnte daraus schließen, daß mit λ grün bereits die Grenze des Eindringens erreicht sei. Man kann aber auch zu der Ansicht neigen, daß die blaue Cd-Linie Eigentümlichkeiten aufweist, die sich störend geltend machen. Ich habe in der Tat auch feststellen müssen, daß hier mir vorläufig noch unbekannte Erscheinungen vorliegen, und es war mir nicht möglich, die Korrektion ε hier in gleicher Weise vorzunehmen wie für die rote Linie. Ich behalte mir indessen vor, später näher den Fall zu prüfen. An dieser Stelle muß ich mich damit begnügen, den unteren Ast der Kurve in Figur 5 nach den Werten von Perot und Fabry zu ergänzen.

Ich beabsichtige, meine Arbeit, die Aufstellung von Normalen, so bald wie möglich zu Ende zu führen, und gedenke dabei die von Perot und Fabry endgültig angenommene Methode zu benutzen. Nach dieser wird das Licht erst nach seinem Durchgange durch die versilberte Luftschicht zerlegt, und man hat dann ein Spektrum, dessen Linien aus einer Anzahl kleiner Kreisstücke zusammengesetzt sind, die den Interferenzringen entsprechen. Auf diese Weise bekommt man mit einem Male ein große Anzahl von Linien auf die photographische Platte, die dann ebenso ausgemessen werden, als handele es sich um die einzelnen Ringe.

Anmerkungen.

1) Oxford, 1905.

2) A. A. Michelson, Détermination expérimentale de la Valeur du Mètre en longueurs d'ondes lumineuses, veröffentlicht in Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures, Tome **XI.**

3) Fabry hat sich bereit erklärt, eine Nachprüfung der Michelsonschen Zahlen nach einer anderen Methode vorzunehmen. Die Arbeit ist zurzeit beinahe vollendet.

4) Some Mesurements of Wave-Lengths with a Modified Apparatus. By Lord Rayleigh, Philosophical Magazine. Nr. 65. **11.** 1906. 685.

5) Vgl. Michelson, l. c. M. prüft eingehend die Cd-Linien unter den verschiedensten Bedingungen, wie Druckänderungen, Temperaturänderungen der Röhre, Änderungen der Stromstärke. Er macht Versuche mit alten Röhren, vergleicht diese mit neuen, er nimmt käufliches Cadmium, füllt chemisch reines ein: er findet auch stets dieselben Werte für die Wellenlängen.

6) Damit die Gleichung (4) bzw. (5) richtig bleibe, darf man nur die kleineren, in der Mitte befindlichen Ringe zur Messung benutzen.

7) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. I. Kap. V. § 567.

8) Mittelwert wegen Temperaturänderung, siehe oben.

9) Fabry et Buisson, Comptes Rendus, Juli 1906.

10) l. c. S. 700.

11) Astrophysical Journal. XV. 1902. 95.

12) Lord Rayleigh setzt für die *rote* Linie $\varepsilon = 0$.

Bonn, 25. Februar 1907, Physikal. Institut des Universität.

(Eingegangen am 1. März 1907.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München (Direktor: Prof. Emmerich). Vom 21.—30. März fand der 6. Meisterkursus für Photographen, sowie der 2. Meisterkursus für Reproduktionstechniker statt, und erforderte wegen der großen Teilnehmerzahl eine Wiederholung vom 4.—13. April. Das 8. Schuljahr beginnt am 16. September.

Eine Internationale Photographische Ausstellung zu Dresden ist für das Jahr 1909 beschlossen worden. Vorsitzender: Prof. Seyffert (Kgl. Kunstgewerbeschule).

Eine Ausstellung für Photographie, graphische Künste und Buchgewerbe wird 1909 in München unter Leitung des Süddeutschen Photographenvereins stattfinden.

Süddeutscher Photographenverein, E. V., München. Jahresbericht für das Vereinsjahr 1906.

William Butler, Southport. Prospekt über Stative für beliebige Stellung der Kamera.

W. C. Heraeus, Hanau. Beschreibung einer neuen Form der Quarzglas-Quecksilberlampe.

Siemens & Halske, Berlin. Preisverzeichnis über neue Typen von Trockenelementen.

Albert B. Porter, Chicago. Katalog über wissenschaftlich-optische Instrumente.

Hans Heele, Berlin O. Preisverzeichnisse über Spektroskope, Spektrographen, Kolorimeter usw.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 6.

Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektra.

Nach Versuchen von Herrn Li Fo Ki.

Von H. Kayser.

Unter den zahlreichen Hypothesen, welche für die Emissionszentren der Linienspektra und speziell der Serien aufgestellt worden sind, findet sich auch eine solche von Lenard.[1]) Nach ihm sollen in Flamme und Bogen die Hauptserie der Alkalien von neutralen Atomen, die erste, zweite, dritte usw. Nebenserie aber von Ionen ausgesandt werden, welche ein, zwei, drei usw. Elektronen verloren haben.

Zur Stütze dieser Hypothese führt Lenard u. a. an, die Emissionszentren der verschiedenen Serien seien in Flamme und Bogen räumlich getrennt. In der äußersten Hülle befänden sich die neutralen Atome, sie senden die Hauptserie aus. Nach innen folge eine Schicht, welche nur die erste Nebenserie gebe, noch weiter nach innen eine Schicht, die die zweite Nebenserie aussendet, usw. Entwirft man ein Bild der Flamme oder des Bogens im weit geöffneten Spalt eines Spektroskops — nach der zur Beobachtung der Protuberanzformen benutzten Methode —, so sieht man jede Spektrallinie in der Form des sie emittierenden Teils der Lichtquelle. Lenard gibt durch Beschreibung und Zeichnung an, daß man so erkenne, daß die verschiedenen Serien von verschiedenen ineinandergeschachtelten und daher verschieden großen Hohlflammen herrühren.

Bei meinen zahllosen Spektralbeobachtungen war mir niemals eine derartige Erscheinung aufgefallen, und auch nach Lenards Abhandlung absichtlich angestellte Versuche zeigten sie nicht. Ich veranlaßte daher Herrn Li Fo Ki die Frage weiter zu verfolgen, und zwar auf photographischem Wege, da man sich nur so vor Irrtümern sichern kann. Da in Flammen nur die Hauptserie kräftig ist, wurde der Bogen benutzt. Bei ihm tritt die Schwierigkeit seiner

1) P. Lenard, Drudes Ann. **11** p. 636—650 (1903) und **17** p. 197—247 (1905).

unstätigen Bewegung auf, die aber auch bei okularen Beobachtungen sehr leicht zu Irrtümern Veranlassung gibt. Man muß daher Momentaufnahmen machen.

Die Untersuchung wurde ermöglicht durch einen sehr lichtstarken Spektrographen von Steinheil, welcher in 0,01 Sekunde ein ausexponiertes Spektrum gab. Zur Untersuchung kam wesentlich nur Na; die positive Kohle wurde ausgebohrt und mit einem Na-Salz gefüllt; neben dem Bogen wurde ein Hufeisenmagnet aufgestellt, um die Flamme etwas stetiger zu machen. Durch einen äußerst lichtstarken Doppel-Anastigmaten, der mit Irisblende und Momentverschluß versehen war, wurde ein etwa 2 mm großes Bild des Bogens in der Spaltöffnung des Spektrographen entworfen, mit dem Momentverschluß, der beliebige Expositionen bis auf etwa 0,01 Sekunden herunter gestattete, exponiert. Mit kleinster Blende erhielt man in 0,01 Sekunde ein Spektrum, welches auf rot-empfindlicher Platte die Linien bei 616 (zweite Nebenserie), 589 (Hauptserie), 568 (erste Nebenserie), 515 (zweite Nebenserie) und andere zeigte.

Die Bilder des Bogens in diesen Linien hatten in der Tat erheblich verschiedene Größe; obenan stand 589, dann folgte 568, dann 616 und 515. Aber die Bilder, welche bei gelungenen Aufnahmen unter einer Lupe viele Details erkennen ließen, zeigten keine Spur davon, daß sie hohl seien; dann hätte der Rand dunkler sein müssen und scharf begrenzt. Statt dessen waren sie in der Mitte am dunkelsten, nach außen abschattiert.

Eine zuverlässigere Entscheidung, ob Lenards Annahme richtig ist, oder ob die verschiedene Größe der Bilder nur von der verschiedenen Intensität der Linien herrührt, ließ sich auf folgende Weise gewinnen: Ist Lenards Hypothese richtig, so mußte jedes Flammenbild unveränderte Größe behalten — die Größe der Hohlflamme —, wenn man entweder bei unveränderter Expositionszeit durch Öffnen der Blende die Intensität steigert, oder bei unveränderter Blende die Expositionszeit verlängert. Wenn dagegen meine Auffassung richtig ist, daß jeder Teil der Flamme jede Linie emittiert, aber entsprechend der von innen nach außen abnehmenden Temperatur und Dampfdichte mit von innen nach außen abnehmender Intensität, so muß das Flammenbild in jeder Linie wachsen, wenn man die Gesamtintensität durch Blende oder Expositionszeit steigert.

Die Versuche ergaben evident das letztere; es war leicht, z. B. dem Bilde in 568 die gleiche oder auch die doppelte Größe zu geben von der, welche 589 bei kleinster Blende gehabt hatte, und

dasselbe gilt von der roten Linie 616. Die Größe des Bildes bei der kleinsten Blende ist also nicht durch die räumliche Begrenzung der Emission bedingt, sondern ausschließlich durch den Abfall der Intensität vom Innern der Flamme nach außen. Da die Hauptserie von jeder Stelle des Bogens erheblich stärker emittiert wird als die erste oder zweite Nebenserie, wird bei gegebener Blende die Intensität der äußeren Teile der Flamme noch ausreichen, um die Linien der Hauptserie zu zeigen, nicht aber die der Nebenserie. Diese werden in gleichem Abstand vom Kern der Flamme erst photographisch wirksam, wenn wir die Intensität steigern.

Die Beobachtung von Lenard ist also insofern falsch, als es sich nicht um Hohlflammen handelt, richtig, insofern die Bilder der Hauptserie größer sind als die der Nebenserien. Aber auch dieser zweite Teil der Beobachtung ist von Lenard falsch gedeutet, da es sich nur um Intensitätsunterschiede handelt. Natürlich ist auch noch die Empfindlichkeit der Platte für die betreffenden Wellenlängen zu berücksichtigen.

Es erschien überflüssig, die Beobachtungen noch auf andere Alkalien auszudehnen, da diese Versuche genügen, der Lenardschen Hypothese eine Hauptstütze zu entziehen. Übrigens zeigten einige Versuche mit Kalisalzen, daß dies sich ganz ebenso verhält. — Daß auch Versuche von de Watteville Lenards Hypothese entschieden wiederlegen, bemerkt Lenard selbst, merkwürdigerweise ohne darauf näher einzugehen.

Bonn, März 1907.

(Eingegangen am 10. Mai 1907.)

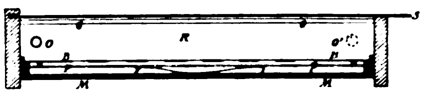
Zur Kenntnis des latenten Bildes.

Von Eduard Schloemann.

Mit 1 Figur.

Im weiteren Verlaufe meiner auf Anregung und in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Schaum angestellten Untersuchungen[1]) über die Natur des latenten Bildes in Bromsilber-Emulsionen erschien es von Notwendigkeit Stellung zu der Frage zu nehmen, ob und inwieweit die Gasatmosphäre, welche die Emulsion während ihrer Belichtung umgibt, bei der Beurteilung der Zusammensetzung des latenten Bildes zu berücksichtigen ist. Es kam im besonderen

die auch bereits von anderer Seite mehrfach diskutierte Frage einer Mitwirkung des Sauerstoffs in Betracht. Für die Annahme, daß die *Solarisation* durch Bildung eines Oxybromids des Silbers zu erklären sei, trat bekanntlich Abney[2]) ein. Die Frage der Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft beim Entstehen des *latenten Bildes* behandelten unter anderen Meldola,[3]) Tugolessow[4]) und W. Braun.[5]) Letzterer konnte sie auf Grund seiner Messungen bejahend beantworten und den Satz aufstellen: „Je höher die Konzentration des Sauerstoffs, desto kräftiger ist das latente Bild." Als wichtigstes Ergebnis der Versuche W. Brauns sei hier kurz hervorgehoben, daß nach ihm auf Bromsilbergelatine-Platten, die unter dem Vogelschen Papierskalen-Photometer in Sauerstoff, Luft und Stickstoff belichtet sind, durch chemische Entwicklung eine verschieden große Anzahl von Feldern hervorgerufen wird, die mit der Konzentration des Sauerstoffs wächst. J. M. Eder[6]) hielt die Mitwirkung des Sauerstoffs beim Entstehen des entwicklungsfähigen latenten Bildes für unwahrscheinlich und wies bereits auf die Notwendigkeit einer Ergänzung der hierüber vorliegenden Untersuchungen hin.



Um den von W. Braun aufgestellten Satz auf seine Allgemeingültigkeit hin prüfen zu können, lag der Gedanke nahe, ähnliche Messungen unter völlig veränderten Versuchsbedingungen zu wiederholen, deren Verlauf kurz wiedergegeben sei. Bereits an dieser Stelle sei bemerkt, daß ich eine Zunahme der „Kräftigung" des latenten Bildes bei wachsender Konzentration des Sauerstoffs in der umgebenden Gasatmosphäre weder durch nachfolgende chemische noch — nach dem Fixieren — durch physikalische Entwicklung nachweisen konnte.

Die Gaskassette. Bei den Messungen bediente ich mich des Scheinerschen Sensitometers; die gewöhnliche Kassette wurde durch eine dem speziellen Zweck dieser Versuche entsprechende Ausführungsform ersetzt, welche Herr W. Braun auf Veranlassung von Prof. Schaum angefertigt hatte. Vorstehende Figur erläutert die kurz als „Gaskassette" bezeichnete Konstruktion. Der Gasraum *R* ist vorn abgeschlossen durch die Glasscheibe *G*, vor der ein bei der Belichtung zu entfernender Schieber *S* beweglich ist. In der Rückwand des Raumes befindet sich die Blechskala *B*, hinter

ihr liegt der zu untersuchende Plattenstreifen *P*, der durch die Feder *F* des festanschließenden Metalldeckels *M* in seiner Lage festgehalten wird. *O* und *O'* sind Öffnungen in den Wandungen der Kassette. Sie liegen sich diametral gegenüber, setzen sich nach außen in Ansatzröhren fort und dienen zur Zu- und Ableitung der Gase. Die Dimensionen der Kassette sind so bemessen, daß diese bequem dem Scheinerschen Sensitometer eingefügt werden kann.

Die Exposition. Im Gegensatze zu den Untersuchungen von W. Braun stellte ich die Messungen nicht nur an ***trockenen***, sondern auch an ***feuchten*** Plattenstreifen an. In der gequollenen Gelatine hoffte ich eine bessere Absorption der Gase und damit eine weitergehende Ausnutzung ihrer chemischen Wirksamkeit zu erreichen, als es an trockenen Schichten möglich war.

Demgemäß ließ ich die Plattenstreifen vor ihrer Belichtung 10 Minuten lang in destilliertem Wasser aufquellen. Es ist großer Wert darauf zu legen, daß die Platten wegen der Abnahme ihrer Empfindlichkeit beim Anfeuchten gleichlange Zeit in dem Bade verweilen. Auch ist das Arbeiten in einem von Verbrennungsgasen freien Raum notwendig, da bekanntlich letztere stark verschleiernd auf feuchte Bromsilbergelatine wirken. Die aufgequollene Platte wurde in die Kassette gelegt, und durch diese etwa während 10 Minuten ein lebhafter Gasstrom geleitet, der auch während der Exposition nicht unterbrochen wurde. Bei nachfolgender chemischer Entwicklung genügt bei 1/2,94 m Abstand der Benzinkerze[7]) eine Expositionsdauer von 1 Minute, während bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren durchschnittlich 6 Minuten mit dem Auerbrenner im Abstande von 1 m belichtet werden mußte. Zur Erzielung einer möglichst konstanten Lichtquelle war in letzterem Falle der Beleuchtungskörper von einem Metallzylinder umgeben, aus dem in Höhe der hellsten Lichtzone eine Öffnung von 1 qcm ausgeschnitten war. Die Exposition wurde, um nach Möglichkeit Versuchsfehler auszuschalten, abwechselnd in Sauerstoff-, Luft- und Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Gase wurden den im Handel erhältlichen Bomben entnommen.

Chemische Entwicklung. Nachdem in der angegebenen Weise drei Plattenstreifen, der erste in Luft, der zweite in Sauerstoff und der dritte in Stickstoff kurz hintereinander belichtet waren, wurden sie in ***einer*** Schale gleichzeitig mit dem Ederschen Normal-Eisenoxalat-Entwickler übergossen. Die Entwicklung wurde bis zum Sichtbarwerden der ersten Spuren eintretenden Schleiers fortgesetzt. Der

Entwickler wurde von den Plattenstreifen in einem Guß abgegossen, diese kurz ausgewaschen, in Thiosulfat 1 : 5 fixiert und gründlich gewässert. Nach dem Trocknen wurde der Schwellenwert der Platten durch Auflegen der Schichtseite auf weißes Papier und Ablesen der letzten, noch deutlich sichtbaren Nummer festgestellt.

In dieser Weise wurden in einer großen Anzahl von Versuchen verschiedene Plattensorten des Handels geprüft, *indessen konnte aus der ganzen Versuchsreihe kein höherer Schwellenwert der in Sauerstoff belichteten Platten gegenüber den in Stickstoff und Luft belichteten gefunden werden.* Bei einigen Plattensorten, die bereits längere Zeit unverarbeitet gelegen hatten, beobachtete ich in fast allen Fällen Schleierbildung. Diese trat jedoch nur bei den in Sauerstoff, nicht bei den in Luft oder Stickstoff belichteten Platten ein. Die Schwärzung der Sauerstoffplatten erschien hier infolge des Schleiers wesentlich stärker wie diejenige der Luft- und Stickstoffplatten, der Schwellenwert blieb der gleiche.

Physikalische Entwicklung. Für die Entwicklung des Bildes nach dem Fixieren wurde die Belichtung in der oben angegebenen Weise ausgeführt und die in Sauerstoff, Luft und Stickstoff belichteten Plattenstreifen in Thiosulfat 1 : 5 gleichzeitig fixiert. Da Thiosulfat das latente Bild schwächt, ist zu beobachten, daß die Platten in einem Guß von dem Fixierbade überspült werden und genau gleichlange Zeit mit ihm in Berührung bleiben. Ist die Zeit des Fixierens nicht die gleiche, so erhält man abweichende Resultate. Nach dem Auswaschen wurden die Platten mit Metol-Rhodansilber[8]) entwickelt, gewaschen und getrocknet. Die Anzahl der sichtbaren Felder blieb stets die gleiche, mochte die Platte in Luft, Sauerstoff oder Stickstoff belichtet sein. *Demnach ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß der in Thiosulfat beständigere Teil des latenten Bildes eine Sauerstoffverbindung repräsentiere.*

Wie schon erwähnt, führte auch hier die Untersuchung zu denselben Resultaten, wenn ich die Platten in *trockenem* Zustande in der oben angegebenen Weise belichtete und chemisch oder physikalisch entwickelte.

Bei einigen weiteren Messungen wurde versucht, den Stickstoff nach der im Laboratorium üblichen Weise aus Ammoniumnitrit zu entwickeln und ihn an Stelle des im Handel erhältlichen zu verwenden. Man gewinnt reichliche Mengen des Gases durch gelindes Erwärmen folgender Lösung:

90 ccm Wasser,
10 g Natriumnitrit,
10 g Ammoniumnitrat,
10 g Kaliumbichromat.

Hierbei beobachtete ich, daß die mit dem auf diesem Wege hergestellten Stickstoff behandelten Platten verschleierten, obwohl zur Oxydation der nebenher in sehr geringer Menge entstehenden nitrosen Dämpfe Bichromat beigefügt war. Man muß demnach annehmen, daß bereits Spuren der Stickstoffoxyde Schleier verursachen können. In der Tat kann man sich von der kräftigen Einwirkung dieser Gase auf Bromsilbergelatine leicht überzeugen. So wirken nach meinen dahin angestellten Versuchen die aus Salpetersäure und Kupferspänen entwickelten nitrosen Dämpfe schon nach sehr kurzer Zeit solarisierend auf gewöhnliche Trockenplatten ein. Stellt man die Gase durch Glühen von Bleinitrat her, so tritt die Reaktion weniger heftig in Erscheinung: man erhält bei kürzerer Zeit ein *normales,* bei längerer ein *solarisiertes* Bild.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschr. **IV.** 1906. 197; Photographische Correspondenz. 1906. 466.
2) Proc. Roy. Soc. **27.** 1873. 291 u. 451.
3) Chemistry of Phot. 1891. 53ff.
4) Photographische Correspondenz. 1903. 594.
5) Diese Zeitschr. **II.** 1904. 290.
6) J. M. Eders Handbuch der Photographie. I. Bd. 2. T. 1906. 258f.
7) Ebenda. 3. T. 1903. 215. Tab. I.
8) Ebenda. 3. T. 1903. 532.

Marburg a. L., Physikalisches Institut, Dezember 1906.

(Eingegangen am 12. Februar 1907.)

Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen.

Von Chr. Jensen.

Durch Zufall fand ich eine im Vergleich zum Antipyrin auffällig starke Fluoreszenz von Salipyrin unter der Einwirkung von Radium; ebenso zeigte salizylsaures Natrium unter der nämlichen

Einwirkung eine im Vergleich zu einer großen Reihe sonstiger Präparate auffällig starke Fluoreszenz. Daraufhin unternahm ich es, eine Reihe verschiedener salizylsaurer Präparate nach dieser Richtung hin zu prüfen, und zwar wurden folgende Körper untersucht: Salizylamid, Salizylsäure, Saligenin, Salipyrin, Salochinin, Salol, Salophen und die salizylsauren Salze von Aluminium, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Cerium, Eisen, Kalium, Kupfer, Lithium, Mangan, Natrium, Quecksilber, Strontium, Wismut und Zink.

Es erschien mir nun zunächst interessant, zu prüfen, wie weit es gelingen möchte, die im Vergleich mit den gewöhnlich der photometrischen Berechnung zugänglich gemachten Helligkeiten äußerst schwachen Fluoreszenzhelligkeiten ziffernmäßig festzustellen, und da ich zum Teil durch die Sicherheit, mit welcher sich derartige Messungen vollziehen lassen, überrascht war, hielt ich es der Mühe wert, kurz über meine diesbezüglichen Untersuchungen zu berichten. Als Maßstab diente mir die Helligkeit eines vom Radiumpräparat (4—5 mg Radiumbromid) bestrahlten schmalen Streifens von ca. 16 mm Länge und ca. 3 mm Breite, den ich aus einem mit Lackschicht versehenen Bariumplatincyanürschirm herausgeschnitten hatte. Das auf seine Fluoreszenzfähigkeit zu untersuchende Pulver war bei den Vorversuchen mittels flüssigen Leims und hernach — um möglichst eine chemische Umsetzung zu vermeiden — mittels Wachs so auf einen Kartonstreifen aufgetragen, daß die zu bestrahlende wirksame Fläche von gleicher Größe und Gestalt wie der mit Bariumplatincyanür versehene Streifen war. Das Radiumpräparat war über einem mit Millimeterteilung versehenen Maßstab angebracht, auf welchem die länglichen rechteckigen Streifen so lange senkrecht zur Verbindungslinie der Mittelpunkte ihrer kürzeren Seiten verschoben wurden, bis die Helligkeiten beider fluoreszierender Flächen dem Auge gleich erschienen. Als maßgebend für die Feststellung der Distanzen vom Radium wurden natürlich die Mittelpunkte der Flächen angesehen.[1]) Da bei diesen photometrischen Messungen (Ausschaltung von α-Strahlen durch Glimmerblättchen) nur β- und γ-Strahlen in Frage kommen konnten, so wurde von einer eventuellen Absorption durch die Luft abgesehen und einfach das quadratische Gesetz angewandt, und zwar wohl mit um so mehr Berechtigung, als es mir zunächst nur auf ungefähre Werte und um die Ausprobierung der Methode ankam. Ebenso darf nicht vergessen werden, daß die miteinander auf ihre Helligkeit zu vergleichenden Farbennuancen zum Teil recht verschieden waren; so

weist bekanntlich Bariumplatincyanür auch unter Bestrahlung durch Radium eine wesentlich grüne Fluoreszenzfarbe auf, während jedenfalls bei den von mir untersuchten salizylsauren Präparaten bläuliche bis violette Tinten vorherrschten.

Selbstverständlich wurde nur mit gut ausgeruhtem Auge beobachtet, und ich mußte mich vor der Messung natürlich um so länger an die Dunkelheit gewöhnen, je schwächer die Fluoreszenzfähigkeit des Präparates war,[2]) wobei bemerkt sei, daß die miteinander zu vergleichenden Helligkeiten bei schwacher Fluoreszenzfähigkeit deswegen relativ gering ausfallen mußten, weil der Abstand zwischen Radium und Schirm nicht zu klein sein durfte, wenn die Lichtquelle als punktförmig betrachtet werden sollte. Es darf hier allerdings nicht verhehlt werden, daß derartige Messungen auf die Dauer jedenfalls nach meiner Erfahrung die Augen sehr angreifen, wenn auch eine recht große Sicherheit im Beobachten erreichbar erscheint, wofern man nur, abgesehen von dem nötigen Ausruhen der Augen vor Beginn der Messungen mit dem Photometrieren aufhört, sobald sich die Ermüdung störend bemerkbar macht. Es mögen nun einige Beispiele folgen.

Beim Vergleich der relativ großen Helligkeit des erwähnten Bariumplatincyanürschirmes mit der relativ geringen Helligkeit eines aus der Apotheke erhaltenen Salipyrinpräparats erhielt ich für das Verhältnis zwischen der erstgenannten und der letzterwähnten Helligkeit der Reihe nach folgende Zahlen:

4,80,
4,77,
4,83,
4,84.

Das Mittel ist 4,81, und man gewinnt einen gewissen Maßstab für die Beurteilung der Sicherheit des Photometrierens, wenn man die Abweichungen der Einzelbeobachtungen vom Durchschnittswert (die sog. mittlere Abweichung) bildet. Diese mittlere Abweichung ergibt sich hier zu 0,025, was 0,52 $^0/_0$ vom Durchschnittswert entspricht.

Beim Vergleich der Helligkeit des vorhergenannten Salipyrinpräparats mit derjenigen des schwächer fluoreszierenden salizylsauren Natriums fand ich folgende vier Werte:

2,96,
3,00,
2,85,
2,70.

Das Mittel daraus ist 2,88; die mittlere prozentische Abweichung der Einzelbeobachtungen vom Durchschnittswert beträgt 3,54 %.

Bei einer Vergleichung der Helligkeiten von Salipyrin und Salizylamid fand ich die mittlere prozentische Abweichung zu 0,93 %.

Die Abweichung von 3,54 % dürfte sich unter Berücksichtigung der bei dem Gros dieser Messungen gemachten Erfahrungen jedenfalls zum großen Teil daraus erklären, daß die absolute Helligkeit der zur Fluoreszenz gebrachten Flächen hier unter den drei genannten Fällen am größten war. Wenn man nämlich die mittlere Distanz des Salipyrinpräparats vom Radium unter Anwendung des quadratischen Gesetzes als Grundlage für die Helligkeiten nimmt, so verhalten sich die den angegebenen Prozenten (0,52, 3,54 und 0,93) entsprechenden Helligkeiten wie 100 zu 43 zu 70. Dabei bleibt es allerdings überraschend, daß gerade im ersteren Falle, wo man es mit der Beurteilung verschiedener Farbennuancen zu tun hatte, eine besonders große Sicherheit im Photometrieren zu konstatieren war. Es ist offenbar die absolute Helligkeit der Präparate, bei welcher man die Beobachtungen vornimmt, keineswegs allein ausschlaggebend für die zu erwartende Sicherheit des Photometrierens, sondern es scheint mir das Allgemeinbefinden des Beobachters beim jeweiligen Beobachten, wie es auch vielleicht von vornherein zu erwarten ist, gerade bei diesen schwachen Helligkeiten eine außerordentlich große Rolle zu spielen. Immerhin aber scheint mir die Sicherheit, zu der ich es bei der nötigen Vorsicht bringen konnte, größer zu sein, als man es durchgängig erwarten möchte, wobei allerdings zu bemerken ist, daß ich bei der Bestimmung besonders schwacher Helligkeiten — so bei der Messung der Helligkeit des Antifebrins, welches sich als gut 6mal weniger hell als das vorhergenannte Salipyrin herausstellte und demnach ca. 30mal weniger hell war als der mir als Einheit dienende Bariumplatincyanürstreifen — erheblich größere mittlere prozentische Abweichungen fand (beim Antifebrin 6,29 %). Daß man es aber zu einer beträchtlichen Sicherheit bringen kann, scheint mir auch — wenn man nicht einen besonders günstigen Zufall annehmen will — aus einem Versuch hervorzugehen, wo ich die Helligkeitsabnahme eines vom Tageslicht zur Fluoreszenz gebrachten Streifens Sidotblende dadurch bestimmte, daß ich die jeweilige Helligkeit derselben mit einem dementsprechend verschobenen, vom Radium zur Fluoreszenz gebrachten Bariumplatincyanürstreifen verglich, und wo schon eine einmalige Prüfung eine ziemlich glatte

Kurve ergab.[3]) Dabei ist auch noch zu beachten, daß in diesem Fall die Zeit des Ausruhens für das Auge zwischen den einzelnen Beobachtungen nicht beliebig ausgedehnt werden konnte, sondern durch die besondere Art der Aufgabe beschränkt war. Damit man sich einen Begriff von den hierbei in Betracht kommenden Helligkeiten machen kann, sei bemerkt, daß der Abstand des Bariumplatincyanürstreifens vom Radium (4—5 mg bestes Gieselsches Präparat) bei der ersten Messung ca. 32,5 und bei der letzten ca. 75,5 mm betrug. Bei der zuerst erwähnten Messung (Vergleich zwischen Bariumplatincyanür und Salipyrin) war das nämliche Radiumpräparat von der Mitte des Bariumplatincyanürschirmes 75 mm entfernt.

Es ist nun selbstverständlich, daß man aus der Messung der Fluoreszenz eines Schirmes nicht ohne weiteres den richtigen Wert der relativen Fluoreszenzfähigkeit der in Untersuchung befindlichen Substanz ableiten kann, da die Intensität natürlich von der Dichtigkeit bzw. Feinheit des aufgetragenen Pulvers abhängt.[4]) Bei weiteren Untersuchungen dieser Art wäre es gewiß zweckmäßig, statt der Kartonschirme kleine, mit passender Marke versehene Blöcke zu benutzen, die mit passenden gleichdimensionierten Vertiefungen versehen sind, in welche man etwa bis zur Höhe des oberen Randes das zu untersuchende Pulver hineinschüttet.[5]) Immerhin sollen hier die ungefähren Werte mitgeteilt werden, wie ich sie für einige Substanzen bei Verwendung verschiedener mit dem Pulver versehener Kartonstreifen und bei gleicher Berücksichtigung der mir einigermaßen sicher erscheinenden Einzelresultate erhielt.[6])

1. Das Verhältnis der Helligkeiten des aus einem schon viel benutzten Röntgenschirm herausgeschnittenen Bariumplatincyanürstreifens und der mit Salipyrin überzogenen Kartonstreifen ergab sich zu 4,6.

2. Das entsprechende Verhältnis für das offenbar etwas stärker fluoreszierende Salizylamid und Salipyrin berechnete sich auf ca. 1,4.

3. Salipyrin war 2,6 mal heller als salizylsaures Natrium, 3,8 mal heller als Salol, 5,7 mal heller als Salizylsäure und 6,2 mal heller als Antifebrin.[7])

Ein Versuch, die Helligkeit des Salochinins im Vergleich zu derjenigen des Salipyrins zu bestimmen, scheiterte an der großen Helligkeitsschwäche des Salochinins.

Es soll hier nun betont werden, daß die angewandten Zahlen nicht nur — infolge des völlig willkürlichen Maßes des zufällig ver-

wandten und auch nicht mehr neuen Bariumplatincyanürschirmes — keinen Anspruch darauf machen können, als absolute Werte aufgefaßt zu werden, sondern daß sie aus vorher angegebenen Gründen auch nicht als absolut richtige Relativwerte betrachtet werden dürfen. Es sind eben ganz vorläufige Zahlen, die allerdings immerhin einen richtigen Anhaltspunkt bezüglich der Stufenfolge des Fluoreszenzvermögens der einzelnen Substanzen bieten dürften.

Nach den bisherigen Untersuchungen würden die genannten Präparate sich nach der Stärke ihres Fluoreszenzvermögens unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen in folgende drei Gruppen bringen lassen:

I. mit schwachem Fluoreszenzvermögen:

salizylsaures Aluminium,
„ Blei,
„ Cerium,
„ Eisen,
„ Kupfer,
„ Mangan,
„ Quecksilber,
„ Wismut,
Salizylsäure,
Saligenin,
Salochinin;

II. mit mittelstarkem Fluoreszenzvermögen:

salizylsaures Calcium,
„ Kalium,
„ Lithium,
„ Natrium,
Salol,
Salophen;

III. mit besonders starkem Fluoreszenzvermögen:

salizylsaures Barium,
„ Cadmium,
„ Strontium,
„ Zink,
Salizylamid,
Salipyrin.

Was die Gruppe I betrifft, so waren die Helligkeiten von salizylsaurem Wismut und von Saligenin kaum größer als diejenige von

weißem Karton. Bemerkenswert ist es, daß auch hier wieder eine Zinkverbindung — man denke an Villemit und Sidotblende — ein relativ starkes Fluoreszenzvermögen aufweist,[8]) wobei auch erwähnt sei, daß salizylsaures Zink eine der wenigen Substanzen ist, bei welcher ich unter Einwirkung kräftiger Radiotellurstrahlen eine merkliche Fluoreszenz konstatieren konnte.[9]) Bei sämtlichen Substanzen schienen es übrigens wesentlich die β-Strahlen zu sein, welche die Fluoreszenz hervorriefen. Beim Zwischenschieben von Aluminiumblechen zwischen Salizylpräparat und Radium nahm nun nicht nur die Fluoreszenzhelligkeit ab, sondern es schienen sich auch je nach der Dicke der Metallplatten die Helligkeitsverhältnisse der verschiedenen Substanzen sehr zu verschieben, was ja auch bei der Annahme verständlich erscheint, daß die Strahlen verschiedener Durchdringungsfähigkeit sich hinsichtlich der Fluoreszenzerregung bei den verschiedenen Präparaten verschieden verhalten. Systematische diesbezügliche Untersuchungen habe ich jedoch nicht angestellt.

Nachdem ich die Präparate unter der Einwirkung der β- und γ-Strahlen des Radiums untersucht hatte, schien es mir von Interesse zu sein, dieselben auch der Wirkung von Röntgenstrahlen auszusetzen.[10]) Dabei fand ich die stärkste Fluoreszenz bei salizylsaurem Barium, Strontium, Cadmium, Zink und Calcium, wogegen ich bei salizylsaurem Aluminium, Cerium, Eisen, Kupfer, Mangan, Salizylsäure, Saligenin, Salochinin und Salol gar keine oder aber höchstens eine ganz außerordentlich geringe Fluoreszenzfähigkeit konstatieren konnte. Dazwischen standen die übrigen Präparate, und zwar fand ich von diesen salizylsaures Natrium und Kalium sowie salizylsaures Blei am stärksten fluoreszieren, während Salipyrin und Salizylamid im Gegensatz zum Verhalten der nämlichen Substanzen unter Einwirkung des Radiums eine sehr schwache Fluoreszenz aufwiesen.

Anmerkungen.

1) Mußte etwa ein Präparat *A* doppelt so weit vom Radium entfernt sein als das Präparat *B*, so mußte also *B* von viermal so viel Strahlen getroffen werden als *A*, um gleichhell wie *A* zu erscheinen, und ich bezeichnete die Fluoreszenzfähigkeit von *A* im Vergleich zu derjenigen von *B* (= 1) mit 4.

2) Bei sehr schwachen Fluoreszenzen muß man die Augen vielfach 15—20 Minuten und länger in der Dunkelheit ausruhen lassen.

3) Durch einen passend angebrachten Bleischirm war dafür gesorgt, daß die vom Radium ausgehenden Strahlen die Sidotblende nicht treffen konnten. Ebenso wurde die Sidotblende vorm Ablesen der einzelnen Einstellungswerte durch ein dar-

übergestülptes Kästchen gegen das zum Schonen der Augen möglichst schwach gewählte Licht der Ableselampe geschützt. Die den Zeiten 0, 3,5, 5,5, 9,5, 14,5, 18,5 und 30,5 Minuten entsprechenden Helligkeitswerte verhielten sich wie 94,7 : 43,4 : 35,6 : 26,2 : 21,0 : 20,2 : 17,6.

4) Siehe auch Becquerel, Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produit par le rayonnement du radium, C. R. **129.** 912—917.

5) Mit solchen Blöcken führte ich zum Schluß eine Reihe von Versuchen aus, indem ich bei gleicher Distanz zweier Präparate vom Radium nur feststellte, welches von beiden heller bzw. dunkler erschien als das andere.

6) Ich hoffe, bei Gelegenheit diese Versuche weiterführen zu können, und wird sich vielleicht dann die Helligkeit einer besonders stark fluoreszierenden Substanz in absolutem Maß angeben lassen.

7) Ich erwähne Antipyrin, weil der große Unterschied des Fluoreszenzvermögens zwischen Antifebrin und Salipyrin den Ausgangspunkt für diese Untersuchungen bildete.

8) Im weiteren auf die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenzvermögen dieser Substanzen einzugehen, muß ich andern überlassen.

9) Über diesbezügliche Untersuchungen werde ich vielleicht gelegentlich berichten. Bemerkenswert ist es im übrigen auch, daß ich bei salizylsaurem Zink eine starke Triboluminescenz fand.

10) Es wurde eine Röhre verwandt, welche nach der B.-W.-Skala ungefähr die Härte 5 hatte.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium, im März 1907.

(Eingegangen am 5. April 1907.)

Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe eines neuen Spektralbrenners und seine Verwendung als monochromatische Lichtquelle.

Von E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers.

Mit 5 Figuren im Text.

Kürzlich wurde von uns ein Spektralbrenner beschrieben,[1]) bei dem die Zerstäubung der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Elektrolyse in der Luftkammer des Teclu-Brenners erfolgt. Die Lösung wird in das auf dem Untersatz *C* (Fig. 1) ruhende, 2 ccm fassende Glasschälchen *A* gebracht, und dann das Oberteil *B* auf das Gaszuführungsrohr *E* aufgesetzt. Dann tauchen die mit den Klemmschrauben *F* leitend verbundenen Platiniridiumdrähte in die Flüssigkeit ein und schließen so den Strom. Die zur Elektrolyse erforderliche Mindestspannung beträgt 8 Volt.

Dieser Brenner hat sich im chemischen Praktikum besonders zum Nachweis der Alkalien und Erdalkalien[2]) im Gange der qualitativen Analyse gut bewährt. Es schien daher wünschenswert, einerseits die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe des Brenners möglichst exakt festzustellen und andererseits die Handhabung desselben durch Hilfsapparate soweit wie irgend möglich zu vereinfachen.

Dabei konnte es nicht unsere Aufgabe sein, die unterste Grenze festzulegen, unterhalb der ein Stoff nicht mehr spektralanalytisch nachgewiesen werden kann. Denn diese ist je nach der Empfindlichkeit des Auges für die einzelnen Farben individuell sehr verschieden, auch kann das Auge in ausgeruhtem Zustande viel geringere Lichteindrücke wahrnehmen als vorher. Wir begnügten uns daher damit,

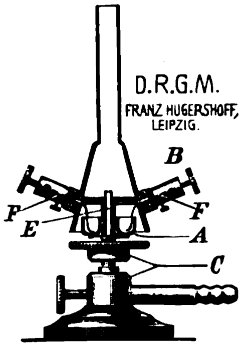


Fig. 1.

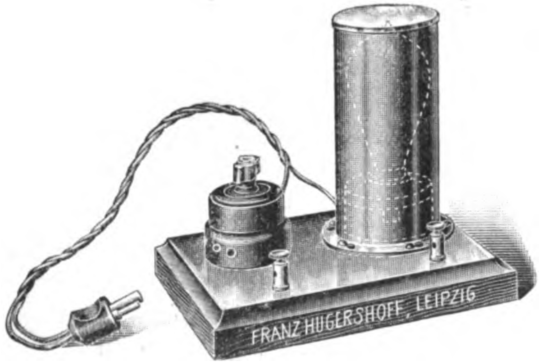


Fig. 2.

diejenige Grenze zu suchen, oberhalb der vom unausgeruhten, normalen Auge im nicht verdunkelten Zimmer mit einem kleinen Spektroskop die hellsten Linien noch sicher erkannt werden können, also diejenige Grenze, oberhalb welcher auch im chemischen Praktikum ein Stoff stets sicher nachgewiesen werden kann.

Zu diesem Zwecke wurden die wäßrigen Lösungen der Chloride der Erdalkalimetalle soweit verdünnt, daß die charakteristischen Linien:

Ca	622,0 $\mu\mu$	553,5 $\mu\mu$
Sr	604,5 „	460,8 „
Ba	524,2 „	513,7 „

beim Einschalten des elektrischen Stromes im ersten Augenblicke ganz deutlich erkannt werden konnten, während bei der halben Konzentration der Lösung ein sicherer Nachweis nicht mehr möglich

war. Zur Untersuchung wurden jedesmal 2 ccm der Lösung in das Schälchen des Spektralbrenners gefüllt. Bei den folgenden Mengenverhältnissen waren die Linien:

	deutlich sichtbar	nicht deutlich sichtbar
$BaCl_2 + 2H_2O$	48 mg	24 mg
Ba	27 „	13 „
$SrCl_2 + 6H_2O$	3,6 „	1,8 „
Sr	1,2 „	0,6 „
$CaCl_2 + 6H_2O$	2,2 „	1,1 „
Ca	0,4 „	0,2 „

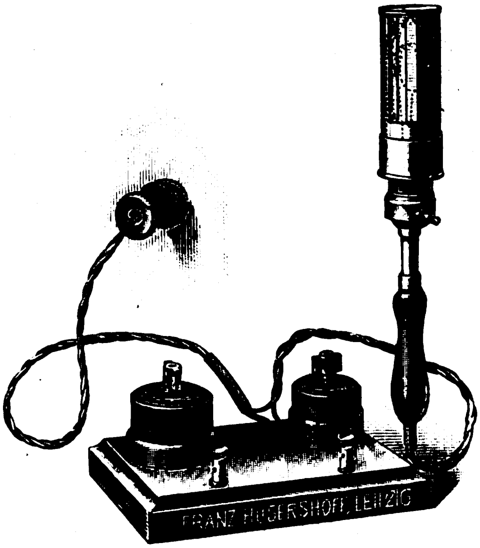


Fig. 3.

Wie man sieht, kann man mit Hilfe des Spektralbrenners bei weitem nicht so geringe Substanzmengen nachweisen, als mit der alten Bunsenschen Methode (Salzperle am Platindraht), die noch unwägbare Substanzmengen spektralanalytisch nachzuweisen gestattet. Mit Ausnahme von Barium, bei dem, wie schon früher erwähnt,[3]) der spektralanalytische Nachweis hinter dem chemischen zurücksteht, und bei Natrium, bei dem sich die spektralanalytische Methode weit überlegen zeigt, ist bei Anwendung des Spektralbrenners wie bei dem mikrochemischen Nachweis die Empfindlichkeitsgrenze etwa die gleiche. Für analytische Zwecke wird man daher den Nachweis mit Hilfe des Spektralbrenners der Bunsenschen Methode vorziehen,

einmal, weil bei der Analyse meist die Frage beantwortet werden soll, ob wägbare Mengen der betreffenden Substanz vorliegen, und zweitens, weil durch das gleichzeitige und gleichmäßig anhaltende Hervortreten aller Linien bei Benutzung des Spektralbrenners die Mengenverhältnisse schärfer erkannt werden können als mit der Bunsenschen Methode, bei der die einzelnen Stoffe meist nacheinander verdampfen und auch dann eine sehr ungleichmäßige Flammenfärbung hervorrufen.

Neuerdings hat Beckmann[4]) die Frage aufgeworfen, ob sein Brenner oder der von uns vorgeschlagene für die Praxis vorteilhafter ist. Der Unterschied beider besteht im wesentlichen darin, daß beim Beckmannschen die Zerstäubung in einem Nebenapparat, bei unserem aber im Brenner selbst erfolgt. Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß bei unserer Anordnung die Flüssigkeitsteilchen leichter in die Flamme gelangen und somit eine Färbung derselben veranlassen können. Daß daher auch unser Brenner den Nachweis kleinerer Substanzmengen gestattet als der Beckmannsche, wird durch die folgende Gegenüberstellung bestätigt.

Nachweisbarkeitsgrenze im Brenner von

	Beckmann	Riesenfeld-Wohlers
Calcium	1 mg	0,4 mg
Strontium	2 „	1,2 „
Barium	15[5]) „	27 „

Steht keine Akkumulatorenbatterie von 8—16 Volt zur Speisung des Spektralbrenners zur Verfügung, so kann der Brenner unter Vorschaltung einer geeigneten Glühlampe an die Lichtleitung angeschlossen werden. Es empfiehlt sich, hierzu eines der beistehend abgebildeten Anschlußbrettchen[6]) zu verwenden. Das eine (Fig. 2) enthält einen Ausschalter und eine Vorschaltlampe, die je nach der Spannung der Lichtleitung (72—220 Volt) 16—32 Kerzenstärken besitzen muß. Die Anschlußleitung kann je nach Wunsch mit Steckkontakt oder Einschraubdose für Glühlampenfassung versehen werden. Beim zweiten Anschlußbrett (Fig. 3) dient die Vorschaltlampe gleichzeitig zur Beleuchtung der Skala des Spektralapparates, hier ist außerdem noch ein Umschalter angebracht, den man bei Untersuchung von kupfer- oder thalliumhaltigen Lösungen braucht.[7])

Zur Benutzung des Spektralbrenners als monochromatische Lichtquelle haben wir denselben mit den folgenden Hilfsapparaten versehen. Bei Dauerelektrolysen mußte man bei dem früher

beschriebenen Spektralbrenner zur Neufüllung des Schälchens — etwa alle 2 Stunden — den Brenner demontieren. Um dieses zu vermeiden, ist am Spektralbrenner ein kleiner Ausschnitt angebracht, so daß in demselben das nebenstehend abgebildete Elektrolysierschälchen[8]) (Fig. 4) benutzt werden kann. Hierbei wird die verbrauchte Lösung von außen aufgefüllt, und das lästige Auseinandernehmen des Brenners ist gänzlich vermieden. Als Elektrolyt dient zur Benutzung als Natriumbrenner 5 °/₀ Natronlauge.

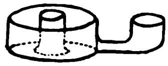


Fig. 4.

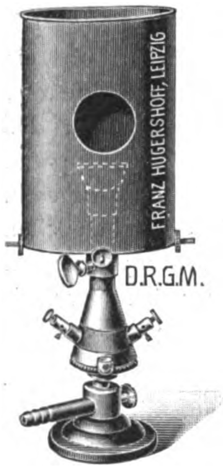


Fig. 5.

Um eine möglichst quadratische und gleichmäßig helle leuchtende Fläche zu erhalten, wird auf das Brennerrohr ein breiter Schlitzbrenner aufgesetzt. An ihm ist ein horizontal und vertikal verstellbarer Messingzylinder angebracht, der einen runden Ausschnitt von 5 cm Durchmesser besitzt (Fig. 5). Hierdurch werden die Flammenränder abgeblendet, und man erhält ein scharf begrenztes, rundes, ca. 8 qcm großes, sehr intensiv und dabei gleichmäßig hell leuchtendes Gesichtsfeld, so daß der Apparat als Lichtquelle für alle polarimetrischen und refraktometrischen Messungen dienen kann. Wo keine 8—16 Volt-Batterie zur Verfügung steht, wird man sich zur Speisung des Brenners durch die elektrische Lichtleitung am besten des in Fig. 2 abgebildeten Anschlußbrettchens bedienen.

Anmerkungen.

1) Chemiker-Ztg. **30.** (1906) 704.

2) Ber. d. D. chem. Ges. **39.** (1906) 2628.

3) l. c. S. 2630.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **57.** (1907) 641.

5) Wie der Vergleich mit den bei Calcium und Strontium gewonnenen Werten zeigt, ist diese Zahl wohl durch einen Versuchsfehler entstellt und zu niedrig angegeben.

6) Dieselben werden wie der Brenner und die im folgenden beschriebenen Zubehörteile von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, in den Handel gebracht.

7) l. c. S. 705.

8) Durch D. R.-G.-M. geschützt.

(Eingegangen am 12. April 1907.)

Über Entwicklung bei Tageslicht.

Von B. Szilárd.

Mit 1 Abbildung.

Alle bisher verwendeten Tageslichtentwickler beruhen auf Anwendung stark absorbierender Farbstoffe irgendwelcher Art, welche zu der Badeflüssigkeit beigemengt, oder vor der Entwicklung als Vorbad angewendet werden. Abgesehen von den zu jenem Zwecke oftmals empfohlenen Apparaten hat das Problem keine andere Lösung gefunden.

Alle bisherigen neueren Verbesserungen bezwecken, den etwa nicht entsprechenden Farbstoff durch einen besseren zu ersetzen. So kamen die verschiedenen Verfahren von Spiro, Williams, Ludwig, Hermann und Schulze, Süss, Lumière und Seyewetz etc. in Anwendung, ohne das schwere Problem wirklich zu lösen; schon das Auffinden eines ganz entsprechenden Farbstoffes stößt auf sehr viele Schwierigkeiten.

Natürlich wird selbst bei Anwendung der besten ausgewählten Farbstoffe das Verfahren kaum als ein vollkommenes bezeichnet werden können. Das Herausnehmen der Platten, das Einlegen in das Bad, wird hier immer einen Übelstand bilden, der die Verbreitung des Verfahrens gewiß verhindert. Die Anwendung desselben wird sich immer nur auf spezielle Fälle beschränken.

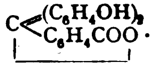
In besonderen Fällen, so auf der Reise kann man jedoch bei Entwicklung von hochempfindlichen oder orthochromatischen Platten das Verfahren mit Vorteil anwenden. Deshalb habe ich versucht, entsprechende Farbstoffe oder Farbstoffkombinationen zu finden.

Wahl der Farbstoffe:

Bei Auswahl der Farbstoffe bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß man nur die Indikatoren in Betracht ziehen kann. Nur diese haben die günstigen Eigenschaften, welche uns gestatten, sie als Farbstoff eines Tageslichtentwicklers zu benutzen. Unter den Indikatoren kommen wieder nur die in Betracht, a) welche in alkalischen Mitteln gelöst eine stark absorbierende Farbe für aktinische Strahlen haben, b) welche die Eigenschaft haben, mit Säuren farblose Verbindungen zu bilden.

Auf Grund dieser Betrachtungen habe ich schließlich mit vier Farbstoffen Versuche gemacht.

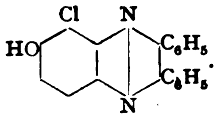
1. Mit dem schon von vielen empfohlenen *Phenolphtalein*



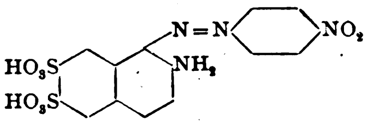
2. Mit *Paranitrophenol*

$$C_6H_4<^{(1)OH}_{(4)NO_2}.$$

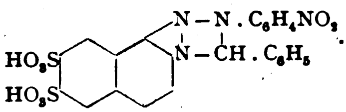
3. Mit *Luteol* (*Chloroxydiphenylchinoxalin*)



4.[1]) Mit einem Indikator, welcher aus je 1 Mol. *diazotierten p-Nitroanilins und 2, 5, 7-Amidonaphtoldisulfonsäure* gebildet ist:



und so hergestellt wird, daß man 23 g davon mit 5,5 g Benzaldehyd und mit 100 g Salzsäure (18° Bé.) und 900 g Wasser 15 Minuten kocht, worauf sich nach dem Erkalten folgende Verbindung ausscheidet:



Der erste Farbstoff *(Phenolphtalein)* ist, wie bekannt, in alkalischen Lösungsmitteln rot, in sauren ungefärbt. Die drei letzteren sind in alkalischen Mitteln gelb, und zwar *Paranitrophenol* grünlichgelb, *Luteol* reingelb, und der letzte Stoff orangegelb. Alle drei werden durch Säuren fast farblos.

Das letzte (4.) Präparat, welches vielleicht seiner Farbe nach am besten anwendbar wäre, ist schwer zu erhalten, teuer, und sogar schwerlöslich, darum mußte ich von der praktischen Anwendbarkeit desselben absehen.

Die anderen drei Farbstoffe haben für sich *allein* nicht so starke Absorption in allen aktinischen Regionen, daß man die Lösung des Problems von ihnen erwarten könnte.

Darum habe ich versucht, jene so zu vereinigen, daß die Absorption der Mischung am günstigsten wird.

1) Journ. Amer. Chem. Soc.

Durch praktische Versuche habe ich festgestellt, daß zwar die Mischung von *Phenolphtalein* mit *p-Nitrophenol* eine sehr starke Absorption ausübt, jedoch nicht eine so günstige, wie die Mischung von *Phenolphtalein mit Luteol.* Außerdem hat das *p-Nitrophenol* die Eigenschaft, die Hände stark anzugreifen, was die praktische Verwendbarkeit desselben nicht erhöhen würde. *Luteol* dagegen, wie auch das *Phenolphtalein* schmutzen nicht im geringsten, sind vollkommen und rasch entfernbar.

Ausführung:

Die stark absorbierende Eigenschaft dieser Mischung rührt daher, daß das *Luteol* dieselben Strahlen des Spektrums verschluckt, welche *Phenolphtalein* noch durchläßt. Dies ist eine Region im Blau, welche, wie bekannt, noch sehr starke Wirkung ausüben würde.

Ich empfehle folgendes Rezept:

2 g	Luteol
3 g	Phenolphtalein
100 g	Alkohol
50 g	Glyzerin
1—2 g	Kaliumhydroxyd.

Es entsteht eine tief rot gefärbte Lösung, welche alle aktinischen Strahlen äußerst stark absorbiert, und welche mit allen alkalischen Entwicklern ohne Niederschlagsbildung sowie ohne irgendwelchen ungünstigen Einfluß mischbar ist.

Zu je 100 ccm Entwickler beliebiger Art werden je nach der vorhandenen Beleuchtung 20—60 ccm (den Entwickler muß man also in diesem Falle in entsprechender Konzentration herstellen) des vorliegenden Mittels beigemengt, und es ist darauf zu achten, daß der Entwickler das Bild (Platte oder Papier) genügend hoch überdeckt.

Das Hineinlegen der Platte geschieht wie üblich unter einem Tuch, welches man gleich darauf entfernen kann. Die Kontrolle des Bildes kann so geschehen, daß man Glasschalen anwendet, die auf Füßen aufgestellt sind, so daß das Licht von unten eintritt; in dießem Falle muß man aber auch unter der Platte einen hohen Gegenstand einlegen, (z. B. zwei Stück Glasstab von 1 cm Dicke) was zum Bilden einer absorbierenden Flüssigkeitsschicht unter der Platte notwendig ist.

Nach dem Entwickeln gelangt das Bild rasch in die Fixierflüssigkeit (deren Schale man am besten zudeckt, da hier die Farbstoffe schon zersetzt werden), die zugleich auch die Entfärbung ver-

ursacht. Sollte letztere jedoch nicht vollständig erfolgen, d. h. war das Fixierbad nicht sauer, so wird das Bild noch in einer stark verdünnten Säure gebadet.

Bei einiger Übung lassen sich mit der oben angeführten Methode schöne Resultate erreichen. So kann man in einigen Fällen die Platten dort entwickeln, wo man sie aufgenommen hat, seien diese auch farbenempfindliche, oder auch hochempfindliche Platten. Das nachstehende Bild ist auf Lumièresche Sigma-Platte aufgenommen *und an der Aufnahmestelle weiterbehandelt worden*. Es sind keine Spuren von Schleier vorhanden.



Übrigens kann man bei Anwendung einer genügenden Farbstoffkonzentration und einer Flüssigkeitsschicht von genügender Dicke bei jedem Licht operieren, nur die direkten Sonnenstrahlen oder das direkte elektrische Licht sind zu vermeiden.

Die oben angegebene Lösung ist sehr haltbar. Die Farbstoffe lassen sich auch mit Entwicklern gemischt gut aufbewahren. Ich habe zum Beispiel noch Glyzinbrei, der (für die Reise hergestellt) in Zinntuben gefüllt ist, die vor zwei Jahren bereitet wurden; trotzdem bewahrten sie die Farbe ebensogut wie ihre Entwicklungskraft.

Die Lösung der obenerwähnten zwei Farbstoffe läßt sich außerdem als gutes Strahlenfilter (in Kuvetten, oder in Gelatinefolien) verwenden.

Paris 1907.

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Über ein praktisches Insolationsgefäß.

Von B. Szilárd.

Mit 1 Abbildung.

Bei dem Studium einer photochemischen Reaktion ist der Hauptzweck oftmals die Darstellung des Endproduktes, um es studieren oder für andere Zwecke gebrauchen zu können. In anderen Fällen will man wieder die Kinetik der sich vollziehenden Vorgänge feststellen, wobei es erforderlich ist, der Flüssigkeit Proben entnehmen zu können, ohne damit die Reaktion zu unterbrechen oder in irgendwelcher Art zu beeinflußen.

Hat man nun mit einer Arbeit der ersten Art zu tun, so will man natürlicherweise das Produkt in möglichst kurzer Zeit und in möglichst großem Quantum herstellen, außerdem in solcher Weise, daß das System vollkommen zersetzt ist, das heißt, daß in der Flüssigkeit keine unzersetzten Mengen des lichtempfindlichen Stoffes zurückbleiben sollen.

Studiert man dagegen den Verlauf einer Reaktion oder die Kinetik derselben, so ist es manchmal notwendig, die Insolation zu verstärken oder zu vermindern, die eventuell entweichenden Gase abzuleiten oder, zur Beeinflussung der Reaktion, durch die Flüssigkeit Gase zu leiten.

Mit dem gewöhnlichen Kolben lassen sich derartige Arbeiten nicht ausführen; die kugelförmigen oder cylindrischen Gefäße führen ebenfalls nicht zum Ziele.

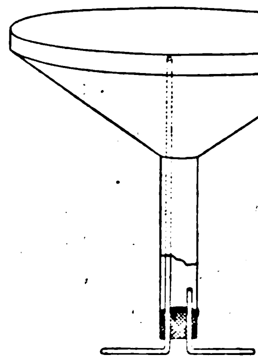
Um die obenerwähnten Vorteile in einem einzigen Apparate vereinigen zu können, habe ich ein Gefäß zu konstruieren versucht, welches uns gestattet, Reaktionen in homogenem oder in heterogenem System bei homogenem oder bei heterogenem Lichte zu studieren. Einleiten oder Ableiten von Gasen, sowie Entnahme von Flüssigkeitsproben während des Vorgangs sind möglich gemacht.

Das unten abgebildete Gefäß hat eine große obere Bodenfläche, welche uns die Lichtquelle auf eine möglichst große Flüssigkeitsoberfläche einwirken zu lassen gestattet. Das ganze Gefäß wird aus sehr durchsichtigem Glase gefertigt und es ist Wert darauf zu legen, den oberen Boden dünn und möglichst glatt zu blasen.

Das Gefäß wird nie ganz gefüllt, die Oberfläche der Flüssigkeit muß immer einige Millimeter unter der Bodenoberfläche bleiben.

Das hat folgenden Grund: Bekommen wir durch das Insolieren ein heterogenes System, so werden die mit der Flüssigkeitsoberfläche in Berührung stehenden Glasteile durch das Haften des Niederschlages an der Glasoberfläche bald undurchsichtig, wodurch die Wirkung des Lichtes sofort vermindert oder gar vollkommen aufgehoben wird, so daß die Reaktion in demselben Gefäße nicht weiter verläuft. Dies ist immer der Fall bei Anwendung gewöhnlicher Kolben oder Flaschen und wäre auch bei unserer Vorrichtung der Fall, wenn der Apparat vollständig gefüllt wäre.

Bei der Anwendung eines Insolationsgefäßes von nebenstehender Form unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln ist dieser Umstand ganz vermieden, da die Lichtstrahlen nur auf diejenige Oberfläche



der Flüssigkeit fallen, welche mit den von den Lichtstrahlen durchsetzten Glasteilen nicht in Berührung steht. Um dies vollständig zu erreichen, ist der ganze Apparat nach Bedarf mit undurchsichtigem weißen oder schwarzen Papier umwickelt, so daß nur die obere große Oberfläche frei bleibt.

Die Niederschlagspartikelchen bilden sich also nur in den oberen Schichten und sinken bald nieder, wodurch neue, noch nicht zersetzte Flüssigkeitsteile in die Oberfläche gedrängt werden.

Dabei reflektiert der trichterförmige untere Teil des Apparates die nicht absorbierte Lichtmenge zurück in die Flüssigkeit (wenn die Umwickelung mit weissem Papier geschehen und der eventuell sich bildende Niederschlag hell ist) und gleichzeitig sammelt sich der Niederschlag in dem unteren Rohrteil des Apparates, aus welchem er, falls gewünscht, durch das untere Rohr ohne weiteres entfernbar ist. Dieses Rohr dient gleichzeitig zum Einleiten der Gase, welche

eventuell zur Beeinflussung oder zum Rühren der Flüssigkeit dienen sollen.

Das obere, über die Flüssigkeitsoberfläche steigende Rohr dient zur Ableitung der entweichenden oder hingeleiteten Gase.

Will man eine photochemische Reaktion bei homogenem Lichte studieren, so gestattet uns die ganz ebene Oberfläche des Apparates dies durch einfaches Auflegen eines entsprechenden farbigen Glases oder einer mit Flüssigkeit gefüllten flachen Schale zu erreichen.

Paris 1907.

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Die Bildvertauschung in der Stereoskopie.

Von H. Fricke.

Es ist ein bekannter Übelstand in der Stereoskopphotographie, daß zur Erzielung eines richtig wirkenden Positivs die beiden vom Negativ erhaltenen Abzüge zerschnitten und miteinander vertauscht werden müssen. Hierdurch wird nicht nur die Herstellung von Stereoskopbildern umständlicher als die gewöhnlicher Photographien, sondern es wird auch überflüssigerweise die tadellose Justierung der beiden Bilder auf dem Negativ zerstört, und in der Regel nur unvollkommen wiederhergestellt.

Man kann nun die Bildvertauschung durch geeignete optische Konstruktionen umgehen, indem man entweder eine Kamera herstellt, die unmittelbar richtige Negative erzeugt, oder ein Stereoskop konstruiert, daß die unzerschnittenen Bilder in richtiger Stellung zu betrachten gestattet. Beide Wege sind bereits beschritten worden, wie verschiedene deutsche Patentschriften (88034, 156427 und 164016) sowie das Stereoskop von Steinhauser (vgl. Stolze „Die Stereoskopie und das Stereoskop", 1894, S. 119) zeigen. Die dort angegebenen Lösungen sind jedoch ziemlich unvollkommen und umständlich, es sei deshalb hier auf zwei neue Wege aufmerksam gemacht, die vielleicht eher praktische Bedeutung erlangen könnten.

Um ein Stereoskop für unzerschnittene Bilder zu erhalten, braucht man statt der gewöhnlichen Okulare nur umkehrende Systeme

beliebiger Art, z. B. Mikroskope oder astronomische Fernrohre zu verwenden. Schiebt man nun das Stereoskopbild auf dem Kopfe stehend ein, so haben die Bilder bereits ihren Platz getauscht; durch die Okulare werden sie dann einzeln wieder umgedreht. Der Fehler wird so auf demselben Wege beseitigt, auf dem er entstanden ist. Die praktische Durchführung des Gedankens dürfte nicht schwierig sein, da sich Mikroskope mit genügend großem Bildfeld und dem Aufnahmeobjektive entsprechender Vergrößerung leicht herstellen lassen. Um das Stereoskop verschiedenen Betrachtern anzupassen wird man nicht nur den Abstand der Okulare, sondern auch den der Objektive untereinander verstellbar machen müssen.

Eine Kamera, die unmittelbar richtige Negative ergibt, erhält man durch Objektive, die das Bild nicht umkehren. Die Bildumkehrung der gewöhnlichen Objektive kann man beispielsweise durch eine der Spiegelkombinationen beseitigen, die bei den modernen Prismenfernrohren Verwendung finden. So kann man unmittelbar hinter dem Objektiv ein Dachkantenprisma anordnen, dessen Kante zur Objektivachse unter 45^0 geneigt ist, und das ein aufrecht stehendes, nicht spiegelverkehrtes Bild nach oben entwirft. Man kann das Prisma auch vor dem Objektiv oder zwischen den Linsen anordnen, die letztere Stellung würde vermutlich die beste Ausnutzung des nicht allzu großen Bildwinkels gestatten.

Natürlich kann man das Mattscheibenbild einer solchen Kamera mit dem gewöhnlichen Stereoskop betrachten, während man sich bei den jetzt üblichen Stereoskopkameras eines bildumkehrenden Stereoskops bedienen müßte.

Durch eine der beschriebenen optischen Einrichtungen, deren Ausführung technische Schwierigkeiten wohl nicht entgegenstehen würden, dürfte die Herstellung wissenschaftlich exakter Stereoskopbilder wesentlich erleichtert werden können.

(Eingegangen am 30. April 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Neue Werke über Lampen und Beleuchtung.

Paul Högner. Lichtstrahlung und Beleuchtung. (Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von G. Benischke, Heft 8.) 66 S. mit 37 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg, 1906.

Die vorliegende Schrift füllt eine erhebliche Lücke in der modernen physikalisch-technischen Literatur aus, indem sie eine gute zusammenfassende Übersicht über die mathematische Behandlung zahlreicher photometrischer Aufgaben, speziell über Flächenhelle, räumliche Lichtausstrahlung und Beleuchtung gibt. Man hat bisher im Bedarfsfalle auf ältere technische Werke (Palaz, Krüß) oder auf astronomische Handbücher (Müller, Photometrie der Gestirne) zurückgreifen müssen, wohl auch manchmal auf Lamberts klassisches Buch, wenn man einer ausführlicheren Darstellung des photometrischen Kalküls bedurfte; die neueren rechnerischen Methoden mußte man sich in den Fachzeitschriften suchen. Der Verf. hat die für den Techniker wichtigsten Aufgaben zusammengestellt und ermöglicht ihm ferner an der Hand sorgfältig bearbeiteter Tabellen eine rasche Orientierung über zweckmäßige Verteilung etc. von Lampen bei Zimmer-, Straßen- usw. Beleuchtung mit direktem oder indirektem Licht. Die mitgeteilten Berechnungsbeispiele würden sich auch sehr für physikalisch-seminaristische Übungen eignen, wodurch die oft ziemlich knappe Behandlung photometrischer Arbeiten im Praktikum nützlich ergänzt werden könnte.

Karl Schaum.

Walther Biegon von Czudnochowski. Das elektrische Bogenlicht, seine Entwicklung und seine physikalischen Grundlagen. 698 S. mit zahlreichen Abbildungen, Tafeln und Tabellen. Leipzig, S. Hirzel, 1906.

Schon die erste, 1904 erschienene Lieferung des jetzt vollständig vorliegenden Werkes ließ erkennen, daß der Verf. eine vortreffliche Monographie eines unserer wichtigsten technischen Gebiete schaffen würde. Die neuerschienenen Teile beweisen, daß diese Hoffnung durchaus berechtigt war. Der Autor, der bekanntlich auch experimentell auf dem Gebiet der Erforschung des Lichtbogens mit Erfolg tätig war, hat eine von gründlichster Beherrschung der Original- und Patentliteratur zeugende Bearbeitung des Themas geliefert, die nicht nur den Elektrotechniker interessieren wird, sondern auch dem Physiker und dem Physikochemiker eine Fülle des wertvollsten Materials bietet. Ebenso vermag der Anorganiker mancherlei Wissenswertes den Darlegungen des Verf. zu entnehmen, da viele wichtige Tatsachen, welche die im elektrischen Ofen sich abspielenden Prozesse betreffen, besprochen werden. — Der erste Abschnitt schildert die Stellung des Bogenlichts zu den anderen künstlichen Leuchtquellen; in einem weiteren sehr umfangreichen

Teile wird die Entwicklung der Bogenlampe von den Versuchen Ritters und Davys an bis zu den neuesten Untersuchungen über Flammenbogen- und Metalldampflampen behandelt. Die spezielle Besprechung der Theorie und Praxis des Bogenlichts in der Gegenwart bildet den letzten Abschnitt. Daß die Ausführungen in durchaus modernem Sinne gehalten sind, also die Strahlungsgesetze, die Elektronentheorie etc. zur Grundlage haben, mag noch besonders hervorgehoben werden. — Die Tabelle auf S. 64 über Kohlensäure- und Wasserdampfentwicklung der gebräuchlichsten Lampen (die auch von anderen Autoren übernommen worden ist) bedarf der Revision. — Die Ausstattung des Werkes ist eine vorzügliche. Karl Schaum.

Berthold Monasch. Elektrische Beleuchtung. (Repetitorien der Elektrotechnik, herausgegeben von A. Königswerther, Bd. 8.) 229 S. mit 83 Abbildungen. Hannover, M. Jänecke, 1906.

Der Verf. bietet nicht nur eine bis auf die neuesten Errungenschaften (Wolfram-, Kuzel-, Howell-Lampen etc.) sich erstreckende, bei aller Kürze sehr inhaltreiche Schilderung der elektrischen Beleuchtungstechnik, sondern auch vortreffliche Ausführungen allgemeinen Inhalts über Photometrie, räumliche Lichtverteilung, Wirkungsgrad der Lampen etc. Mit Recht verwirft der Verf. die von dem Elektrikerkongreß in Genf (1896) u. a. angenommene Bezeichnung „Ökonomie" für den Quotienten „Aufgewendete Energie: Lichtstärke", der neuerdings meist „spezifischer Verbrauch" genannt wird, was durchaus logisch ist, während jene Definition sinnwidrig bei steigendem Energieaufwand per Kerze eine Zunahme der Ökonomie ergibt. Ähnliche Inkonsequenzen finden sich übrigens leider auf dem Gebiet der Photometrie öfter; so nennt man z. B. den Quotienten $\frac{dH}{H}$ ($H =$ scheinbare Helligkeit, $dH =$ eben merklicher Unterschied) „Unterschiedsempfindlichkeit", während diese doch durch den reziproken Wert $\frac{H}{dH}$ ausgedrückt werden müßte. — Es ist dem Ref. aufgefallen, daß der Verf. die sehr bequeme Methode der Lichtschwächung durch rotierende Sektoren, die doch besonders bei der Starklichtphotometrie vorteilhaft ist, nicht bespricht; überhaupt scheint dieses Verfahren bei den Praktikern noch keine sonderliche Verbreitung gefunden zu haben. Möglicherweise befürchtet man Fehler durch Abweichungen vom Talbotschen Gesetz zu bekommen, was aber bei Einhaltung bestimmter Grenzen für die Frequenz, wie Helmholtz, Lummer und Brodhun u. a. gezeigt haben, durchaus nicht der Fall ist.

Karl Schaum.

Carl Wagner. Das elektrische Glühlicht. Neubearbeitet von Oskar Hoffmann. 2. Aufl. 73 S. mit 42 Abbildungen. Berlin, S. Mode, 1905.

Diese „gemeinverständliche Anleitung für jedermann zur Herstellung und Anlegung elektrischen Lichtes" gibt dem Laien Hinweise für die Konstruktion kleiner Lichtanlagen mittels Akkumulatoren, Trocken-

elemente etc., bzw. unter Verwertung eines für andere Zwecke bereits vorhandenen Betriebsmotors u. a. Karl Schaum.

C. Richard Böhm. Das Gasglühlicht; seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. 656 S. mit 379 Abbildungen. Leipzig, Veit & Comp., 1905.

Der durch seine Studien über die seltenen Erden wohlbekannte Verf. nennt sein Werk ein „Handbuch für die Beleuchtungsindustrie"; tatsächlich wird es auch in erster Linie das Interesse der Fachmänner erregen und ihnen dank der außerordentlich gründlichen Behandlung der technischen Seite der Gasglühlichtbeleuchtung sowie der mit größtem Fleiß bearbeiteten Literatur- und Patentschriftensammlung ein unentbehrlicher Wegweiser sein. Doch werden auch die Vertreter der exakten Wissenschaften in dem reichhaltigen Buch eine Fundgrube für mannigfache Anregungen, besonders zu weiteren experimentellen Studien, erkennen. Die Auerlampe bietet ja in strahlungstheoretischer Hinsicht dem Physiker ein ergiebiges Arbeitsfeld, wie besonders die schönen, in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen von Rubens zeigen; und der Chemiker findet manches bemerkenswerte Problem bei der Gasglühlichtbeleuchtung, z. B. die Frage nach der rationellen Gasmischung u. a. — Da die Entwicklung der Beleuchtungstechnik ein wesentliches Glied der Kulturgeschichte ist, wird das wohlgelungene historische Kapitel auch außerhalb des Kreises der zunächst an dem Thema Interessierten mit Befriedigung gelesen werden. — Der Abschnitt „Theorie des Gasglühlichts" läßt die angesichts der oft bedenklichen Erklärungsversuche erforderliche kritische Schärfe vermissen; den molekularkinetischen Deutungen gegenüber nimmt der Verf. eine ziemlich vorsichtige Stellung ein; bei Besprechung der an und für sich recht geistreichen „katalytischen" Theorie (Killing-Bunte) hätte erwähnt werden sollen, daß ihr (abgesehen von den Einwänden, die auch Bunte selbst zum Aufgeben dieser Erklärung veranlaßt haben) durch F. Habers Ausführungen (Journ. f. Gasbeleuchtung 1904, 1143) jeglicher Boden entzogen worden ist. Der Abschnitt über die Blondlot-Strahlen im Auerlicht dürfte fehlen. In dem interessanten Kapitel „Ökonomie der verschiedenen Beleuchtungsarten", das bei einer Neuauflage durch etwas eingehendere mathematische Behandlung noch gewinnen würde, wendet sich der Verf. mit erfreulicher Energie gegen den sehr verbreiteten Unfug, die Güte einer Lichtquelle aus dem billigen Preis für die Hefnerkerze abzuleiten. — Daß der Verf. bei den zahlreichen, recht zweckmäßig ausgewählten Abbildungen nicht nur schematische Darstellungen oder einfache Skizzen vorzugsweise berücksichtigt hat, sondern auch photographische Reproduktionen in großer Menge bietet, ist recht dankenswert. Karl Schaum.

H. W. Fischer. Der Auerstrumpf. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausg. von Felix B. Ahrens.) 174 S. mit 7 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke, 1906.

Die anregend geschriebene Monographie gibt eine gute Darstellung unserer gegenwärtigen Kenntnisse vom Auerphänomen und bietet zu-

gleich eine willkommene Ergänzung zu dem Böhmschen Werk (s. vorstehendes Referat), da sie die inzwischen erschienenen grundlegenden Arbeiten Rubens' eingehend und mit gewandter Darstellung der nicht ganz einfachen wissenschaftlichen Grundlagen erörtert. Karl Schaum.

Vorschriften für das Photometrieren des Leuchtgases, die Bestimmung der Heizkraft des Gases und die Prüfung von Glühkörpern. Zusammengestellt von der Lichtmeß-Kommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern. Neue (2.) Ausgabe 1905. München, R. Oldenbourg.

Die zweite Auflage der klar gehaltenen „Vorschriften etc.“ ist gegenüber der ersten, 1898 erschienenen in keinen wesentlichen Punkten verändert. — Es wäre sehr erfreulich, wenn für die Photometrie der Auerlampe Einheitlichkeit im Verfahren und in den Berechnungen geschaffen würde, damit die oft recht erheblichen Differenzen in den Messungsergebnissen verschiedener Beobachter verschwinden. Die Ursache dieser Diskrepanzen liegt nach Ansicht des Ref. einmal in der Schwierigkeit der heterochromen Photometrie überhaupt, die noch durch den Einfluß des Purkinje-Phänomens gesteigert wird (den man bei der Berechnung bzw. Diskussion der Untersuchungsresultate fast immer außer acht läßt), in der abweichenden Farbenempfindlichkeit der Augen verschiedener Beobachter und ferner in der Tatsache, daß oft aus Messungen bei einem bestimmten Gaskonsum gradlinig für einen Normalverbrauch extrapoliert wird. Das ist durchaus unstatthaft; man sollte stets die Kurve für die Abhängigkeit des spezifischen Verbrauchs vom Gaskonsum durch eine größere Zahl von Bestimmungen festlegen und die Lampe bzw. den Strumpf nach dem Optimum der Bedingungen bewerten. Karl Schaum.

Theodor Schopper. Die Gasglühlicht-Beleuchtung und die verwandten Beleuchtungsarten. 74 S. mit 49 Abbildungen. Leipzig, Carl Scholtze, 1904.

In dem Bestreben, eine kurze, für den Praktiker bestimmte Übersicht über das Gesamtgebiet der Beleuchtung mittels Glühkörper zu geben, hat der Verf. die Fabrikation des Auerstrumpfes, die Brennerkonstruktionen für Schwach- und Starklichtbeleuchtung, die Nebenapparate (Zünder, Hahnöffner etc.) unter Beifügung instruktiver Abbildungen geschildert. Karl Schaum.

A. I. Stepanoff. Grundlagen der Lampentheorie. Autorisierte deutsche Übersetzung von S. Aisinman. 150 S. mit 33 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke, 1906.

Man wird beim Aufschlagen des Buches zunächst verwundert sein, eine Theorie der „Petroleumlampe“ zu finden; denn daß diese Leuchtquelle eine für die stattliche Monographie ausreichende Fülle theoretischer Erörterungen darbietet, ist auf den ersten Blick nicht ersichtlich. Sehr bald erkennt man aber aus den interessanten Darlegungen des Verf., wie viele wissenschaftliche Probleme bei der Konstruktion und

Instandhaltung einer gut funktionierenden Petroleumlampe in Frage kommen. Mit großer Präzision und unter eingehender mathematischer Behandlung werden diskutiert z. B. der Einfluß der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten (innere Reibung, Kapillarkonstante, spezifisches Gewicht) sowie der Kapillare (Querschnitt, Form) auf die Aufstiegsgeschwindigkeit; die Leistungsfähigkeit eines Dochtes, die Veränderung der Zusammensetzung des Petroleums während des Brennens u. a. Auch die technischen Methoden für die einschlägigen Untersuchungen finden eine gründliche Darstellung. — Da die Petroleumlampen — mögen sie einfache Docht- oder Glühlampen sein — ihrer leichten Transportabilität wegen noch immer eine große Bedeutung haben, hat das vorliegende Buch nicht nur theoretischen, sondern auch praktischen Wert. Karl Schaum.

Curt Proessdorf. Physikalisch-photometrische Untersuchungen der gewöhnlichen Leuchtpetroleumarten. 184 S. Altenburg, Oskar Bonde, 1905.

Der Verf. teilt die Ergebnisse einer sehr großen Anzahl photometrischer Untersuchungen an Petroleumarten verschiedener Herkunft unter Verwendung der gebräuchlichsten Brennertypen mit, die vornehmlich für den Fachmann bzw. En gros-Händler von Interesse sind. Karl Schaum.

W. Brüsch. Die Beleuchtungsgsarten der Gegenwart. 164 S. mit 155 Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner, 1906.

Die wohlbekannte Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt" hat eine wertvolle Bereicherung durch die angezeigte Monographie erfahren, welche klar und anregend gehaltene, durch viele gute und geschickt ausgewählte Abbildungen unterstützte Schilderungen des gegenwärtigen Standes der Beleuchtungstechnik gibt. Daß der Laie an diesem, für das tägliche Leben so bedeutungsvollen Zweig der Technik lebhaftes Interesse nimmt, darf wohl erwartet werden; somit wird es dem nützlichen Büchlein nicht an Lesern fehlen; auch den Leitern öffentlicher Institute etc., überhaupt jedermann, der sich für die Wahl einer bestimmten Beleuchtungsart entscheiden muß, vermag es ein wertvoller Ratgeber zu sein. Karl Schaum.

Karl Krumbacher. Die Photographie im Dienste der Geisteswissenschaften. 60 S. mit 15 Tafeln. Leipzig, B. G. Teubner, 1906.

Das Stiefkind der physikalisch-chemischen Wissenschaften ist die Photochemie; und von allen Meßmethoden werden in den Praktika die wissenschaftlich-photographischen Verfahren am schlechtesten behandelt. Viele Studierende, die mit Entrüstung eine Anzweifelung ihrer Fähigkeiten im Ausführen der kompliziertesten Präzisionsmessungen zurückweisen würden, stehen einer einfachen photographischen Aufnahme hilflos gegenüber. Die bedauerliche Übergehung der wissenschaftlichen Photographie in den Lehrplänen der meisten Hochschulen wird gewöhnlich mit der Ausrede entschuldigt: „Photographieren kann ja jeder Amateur." Mit

Maßstäben, Wagen, galvanischen Elementen, Mikroskopen u. a. umgehen lernen aber auch Tausende von Laien, ohne daß man deshalb auf den Gedanken käme, wenigstens die einfacheren Arbeitsmethoden mittels dieser Apparate aus dem praktischen Unterricht zu verbannen; es zweifelt eben niemand daran, daß nur eine streng systematische Unterweisung in der Handhabung jener Hilfsmittel den Schüler zu wirklich wissenschaftlicher Verwertung derselben vorzubilden vermag. Auch der gewandteste, mit bestem Kunstverständnis begabte Amateur ist nicht imstande, eine Prüfung der Gradation eines Handelsprodukts vorzunehmen, eine spektrophotographische Kombination zu improvisieren, ein wissenschaftliches Präparat oder eine Versuchsanordnung so aufzunehmen, daß das Charakteristische auch deutlich in die Erscheinung tritt etc. Andererseits wird der nicht photographisch geschulte Physiker bzw. Chemiker bei derartigen Aufgaben manchen vergeblichen Versuch anstellen, bis er die notwendige Erfahrung gesammelt hat; und für den Zoologen, Botaniker, Mediziner etc. liegen naturgemäß die Verhältnisse noch viel schlimmer.

Die Erkenntnis dieses Mangels unserer üblichen physikalisch-chemischen Unterweisungen beginnt sich leider nur sehr langsam Bahn zu brechen. Um so erfreulicher ist es, daß aus dem Kreise der Philologen, von ganz anderen Gesichtspunkten aus, in der vorliegenden Schrift des bekannten Münchener Forschers mit Energie eine der Bedeutung photographischer Methoden angemessene Berücksichtigung dieses Gebietes verlangt wird. Hoffen wir, daß dieser sehr berechtigte Ruf nicht wirkungslos verhallt. Zum Glück findet die Bewegung zur Erzielung einer gerechten Würdigung der Photographie gegenwärtig eine kräftige Unterstützung in recht lesenswerten Aufsätzen der „Hochschulnachrichten“ (verfaßt von W. Urban, Photochemiker und Lehrer an der Münchener Lehranstalt).

Doch nun zu dem eigentlichen Inhalt der Krumbacherschen Monographie. Obgleich des Verf. Ausführungen sich wesentlich an den Philologen und Historiker wenden, so bietet das reiche Material doch auch dem Physiker und Chemiker viel des Interessanten. Besonders gilt dies von den vortrefflich bearbeiteten, klar und anschaulich gehaltenen Kapiteln „Arten der photographischen Aufnahme“ und „Hauptarten der Reproduktion“. Nicht nur die Methoden finden eine sachgemäße Schilderung, sondern es werden auch wertvolle Angaben über die Preisverhältnisse der einzelnen Verfahren mitgeteilt. — Um zu zeigen, wie verkehrt die Nichtachtung der photographischen Methoden von seiten der Physiker und Chemiker ist, möchte der Ref. beispielsweise fragen: Wer von all denen, die der wissenschaftlichen Photographie abgeneigt sind, kennt die geistreiche, von Pringsheim und Gradenwitz ausgearbeitete Methode zur Wiederherstellung von Palimpsesten? (vgl. S. 634 der vorliegenden Schrift). Und doch ist dieses kaum bekannte Verfahren ein Dokument scharfsinnigster physikochemischer Erwägungen, das sich zahlreichen anderen, vielbewunderten Leistungen getrost an die Seite stellen kann.

Ein guter Erfolg im Kreise der Vertreter der Geisteswissenschaften wird dieser schönen Monographie nicht ausbleiben; wir wünschen, daß sie auch im Lager der Naturwissenschafter die gebührende Beachtung finden und sich als wirksames Förderungsmittel für das Aschenbrödel der physikalischen Chemie erweisen möge. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 7.

Die Struktur der Lippmannschen Photochromien.

Von S. R. Cajal,

Professor an der Universität Madrid.

Mit 17 Figuren.

(Nach einer in der Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid, **IV**, 386, erschienenen, vom Verfasser durchgesehenen und ergänzten Abhandlung übersetzt von Werner Mecklenburg, Jena i. Th.)

Bekanntlich stellt die auf Interferenzerscheinungen beruhende Lippmannsche Photographie in spekulativer Hinsicht eine Folgerung aus der Theorie der Ätherschwingungen und in experimenteller Hinsicht einen eleganten, zwingenden Beweis für die Realität dieser Schwingungen dar. Man kann also wohl sagen, daß in diesem Falle die reine Vernunft der Erfahrung vorangeeilt ist: die Laboratoriumstätigkeit des Physikers, die die Erkenntnis der Wahrheit so oft dem blinden Zufall verdankt, hat sich diesmal darauf beschränkt, eine von der mathematischen Logik vorhergesehene Erscheinung objektiv zu demonstrieren.

Im Grunde und abgesehen von den künstlerischen Wirkungen haben wir in der Lippmannschen Platte einen ausgezeichneten Apparat zur Aufnahme von Lichtwellen vor uns, ähnlich wie wir im Phonographen ein Werkzeug zur Registrierung der Schallschwingungen besitzen.

Aus diesem Grunde ist die direkte mikrographische Analyse der Inschriften von großem Interesse, da durch sie ermittelt werden kann, inwieweit die registrierende Platte die Lichtschwingungen treu wiedergibt, und sich die experimentellen Bedingungen, unter denen die Inschrift korrekt, verfälscht oder vollständig unlesbar wird, bestimmen lassen.

Bekanntlich muß man seit den schon vor längerer Zeit erschienenen wichtigen theoretischen Arbeiten des hervorragenden Physikers Zenker[1]) die Entstehung der Inschrift der photochemischen Wirksamkeit der stehenden Wellen zuschreiben, deren Maxima allein die empfindliche Bromsilberschicht beeinflussen. Folglich wird die entwickelte Platte, wie die Theorie voraussieht, eine Reihe von reduzierten Schichten — Zenkerschen *Blättchen,* wie sie Neuhauß nennt — zeigen, deren Interferenzwirkung die entwickelte trockne Platte ihre bei der Betrachtung im reflektierten Lichte auftretende Farbe verdankt. Auch für die alten farbigen Photographien Becquerels, dem es mit Hilfe genialer

Methoden gelang, Zenkers stehende Wellen zu photographieren, verteidigte Otto Wiener[2]) diese Auffassung.

Die Theorie zwingt uns, in den Lippmannschen Platten Zenkersche Blättchen anzunehmen. Sind aber diese Blättchen in den Platten tatsächlich vorhanden? Kann man objektiv, d. h. mit dem Mikroskop die Realität so zarter und feiner Gebilde erkennen? Begreiflicherweise ist die Aufgabe schwierig, denn wir kommen hier schon an die Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens. Die Länge auch der gröbsten Lichtwellen wird durch Bruchteile von Tausendstel Millimetern (0,512 μ für das Grün) dargestellt, und dieser Wert wird noch auf die Hälfte reduziert, weil ja die Entfernung der Zenkerschen Blättchen einer halben Wellenlänge entspricht. Außerdem nimmt jede Schicht, da sie ein Maximum der photochemischen Wirkung angibt, einen allerdings engbegrenzten Raum zwischen den Knotenpunkten ein.

Für das spektrale Grün mußte man also ein Intervall von 0,237 μ auflösen, was nach der Abbeschen Formel $\delta = \frac{\lambda}{a}$ (für zentrales, weißes Licht) ein Objektiv mit einer numerischen Appertur von über 1,40 erfordern würde, der praktischen Grenze, die gegenwärtig von den Zeißschen Apochromatsystemen erreicht wird.[3])

Allerdings würden wir mit Hilfe schräger Beleuchtung etwas an Auflösungsvermögen gewinnen $\left(\delta = \frac{\lambda}{2a}\right)$, jedoch veranlaßt dies Verfahren, wie Neuhauß gezeigt hat, die Entstehung von Beugungsstreifen, welche die wahren Linien verdecken, ja, sogar zu bedenklichen Verwechslungen, wie sie schon Senior u. a. untergelaufen sind, geführt haben.

Trotz aller Schwierigkeiten ist diese hervorragende mikrographische Leistung Valenta und Neuhauß gelungen; Neuhauß hat mit monochromatischem blauen Lichte und dem Zeißschen Apochromatobjektiv 1,40 die Zenkerschen Blättchen, welche dem Rot des Spektrums entsprechen, photographieren können.[4]) Die von Flatau mit großem Geschick angefertigten mikrotomischen Schnitte waren nur ein oder zwei Mikron dick.

Nach Neuhauß hat, soviel mir bekannt ist, niemand das Unternehmen mit Erfolg in Angriff genommen.[5]) Allerdings haben die photographischen Zeitschriften eine von einer Mikrophotographie begleitete Mitteilung Seniors gebracht,[6]) die die Beobachtung des Berliner Gelehrten zu bestätigen schien, aber wie Neuhauß[7]) mit Recht bemerkt, sind die von dem englischen Forscher photographierten Banden viel dicker als die Zenkerschen Blättchen, entsprechen also nur Beugungsstreifen, nicht aber wirklichen Schichten der photochromen Platte.[8])

Bisher hat man allein die Auflösung einiger reiner Spektralfarben von großer Wellenlänge versucht, die den einfachsten und am leichtesten zugänglichen Fällen der Lippmannschen Photographie entsprechen; es fehlt also die Analyse der gemischten Farben, ganz besonders die des Weiß und Grau, denen die Tönung der Bilder in der Natur zu verdanken ist (Fig. 8 u. 9).

„Es bleibt in hohem Grade wünschenswert", sagt Neuhauß[9]) am

Schlusse seines Buches über das Lippmannsche Verfahren, „diese Untersuchungen auch auf Mischfarbenaufnahmen auszudehnen. Wie sich bei letzteren die Anordnung der Blättchen gestaltet, können wir jetzt mit Sicherheit nicht sagen. Nur Mikrotom und Mikroskop geben darüber Aufschluß. Derartige Untersuchungen würden uns sicherlich auch darüber aufklären, weshalb das Lippmannsche Verfahren gerade bei Mischfarbenaufnahme so viele Mißerfolge zeitigt."

In der Tat ist dieses Studium aus praktischen Gründen wichtig, und darum habe ich es in Angriff genommen. Auch ist es in theoretischer Hinsicht nicht uninteressant, durch direkte Untersuchung der Zenkerschen Streifen die Ursachen für gewisse Besonderheiten des Interferenzbildes, die sich durch Rechnung kaum haben vorhersehen lassen, zu erforschen, so u. a. die Ursache für das Verschwinden des Weiß, aber nicht der Farben bei Überexponierung, für das allgemeine Streben zum Rot oder Schmutziggelb und das Auftreten des Weiß bei übermäßiger Verstärkung, für die allgemeine Verschiebung der Farben nach dem brechbareren Teile des Spektrums bei schwachem Reiben des Bildes, für das häufige Fehlen der Komplementärfarben bei der Durchsicht, für das Auftreten von Schwarz oder Violett beim Abreiben des Weiß, für das Erlöschen der Färbungen mit Ausnahme des Weiß und Grau beim Lackieren usw. usw.

Übrigens dürfen uns die Launen und Capricen der Lippmannschen Platten nicht überraschen; wir arbeiten in einem engen Netz, dessen Maschen nur einige Zehntel Mikron betragen, und jeder Irrtum in der winzig kleinen Entfernung der Fäden verändert die Zeichnung außerordentlich. Der komplizierte Prozeß der Belichtung und Entwicklung der Platte umfaßt noch nicht eingehender studierte Phänomene der Molekularphysik und photochemische Reaktionen von ungewöhnlicher Feinheit. Wie sollte man nicht bei einer so subtilen Chemie, welche in Gefäßen von Bruchteilen von Mikrons und mit so geringen Substanzmengen arbeitet, daß sie zum größten Teile dem Auflösungsvermögen des Mikroskops entgehen, oft zu sonderbaren und unvorhergesehenen Resultaten kommen!

1. Die Untersuchungsmethode.

Bei meinem Studium habe ich dasselbe Verfahren benutzt, das in der Technik der histologischen Dünnschnitte üblich und auch schon von Flatau und Neuhauß angewendet worden ist: Loslösung der Gelatine, Härtung in Alkohol, Einbettung in Paraffin oder Celloidin, Zerlegung in Schnitte von höchstens 2—3 μ Dicke und Untersuchung in Kanadabalsam.

Dieses saubere und (besonders, wenn die Emulsion vorher auf eine mit einem Kollodiumhäutchen bedeckte Glasplatte gegossen war) sehr leichte Verfahren liefert ausgezeichnete Resultate, solange es sich darum handelt, die Existenz der dem Rot und dem Orange entsprechenden Zenkerschen Blättchen nachzuweisen und an ihnen genaue mikrometrische Messungen auszuführen. Haben wir aber Farben von ge-

ringerer Wellenlänge, wie etwa Blau und Violett und ganz besonders Weiß und Grau zu analysieren, so läßt uns das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Stich und wir müssen, um die Struktur des Bildes zu erkennen, zu indirekten Mitteln unsere Zuflucht nehmen.

Das von mir gebrauchte, außerordentlich einfache und bequeme Hilfsmittel besteht darin, die feinen mikroskopischen Schnitte zu durchfeuchten und anstatt in Kanadabalsam oder Glyzerin in Wasser zu untersuchen. Bei diesem Verfahren schwellen die Gelatineschnitte an und werden durchsichtig, die Zenkerschen Blättchen entfernen sich voneinander, und die metallischen Niederschläge, aus denen sie bestehen, werden infolgedessen deutlich sichtbar. So rücken die Streifen des Blau häufig bis zu einem Mikron, die des Rot oder Gelb bisweilen auf die doppelte Entfernung oder sogar noch weiter auseinander, selbst die feinen Schichten des Weiß oder Ultraviolett, die man in der trocknen Platte nie hätte erkennen können, treten ziemlich deutlich hervor. Die je nach den Bedingungen etwas verschiedene Wasseraufnahme des Vehikels ist gleichbedeutend mit Erhöhung der mikroskopischen Vergrößerung um den acht- bis zehnfachen Betrag.[10]) Natürlich lassen sich derartige Bilder für mikrometrische Zwecke nicht benutzen, denn der Ausdehnungskoeffizient der Gelatine wechselt mit der Temperatur, mit den tannifizierenden Wirkungen der angewandten Reagentien und dem von dem Deckblättchen ausgeübten Drucke. Da ich mich indes ausschließlich darauf beschränkt habe, die innere Struktur oder Konstitution der entwickelten Platte aufzuklären, so ist dieser Mangel ohne Bedeutung.

Hier die Technik:

1. Zunächst benetzt man die zur Untersuchung bestimmte Platte mit Wasser und löst die Gelatine nach dem Erweichen mittelst einer frischgebrochenen Glasplatte ab. Ist die Emulsionsschicht nicht sehr dünn, so findet die Loslösung immer an der Oberfläche des Glases oder doch dieser sehr nahe, jedenfalls immer unterhalb der veränderten Bromsilberschicht statt.

2. Man taucht die abgezogene Gelatine in alkoholhaltiges Wasser; dann in absoluten Alkohol und schließlich in Celloidin, worin sie jedoch nur einige Minuten bleiben darf.

3. Schließlich führt man mit dem Mikrotom feine, sorgfältig senkrecht orientierte Schnitte aus und legt dann die so erhaltenen Scheibchen zum Zweck des Quellens in Wasser.

Die Untersuchung wird ebenfalls in destilliertem Wasser vorgenommen, das man allmählich durch Glyzerin verdrängt, falls man das Präparat aufheben will. In manchen Fällen wird man die Gelatine zweckmäßigerweise (mit einem in Wasser unlöslichen Anilinfarbstoff) färben, um die freie Oberfläche des Bildes besser zu erkennen. Als Objektiv leistet der Zeißsche Apochromat 1,40 die besten Dienste.

Hat man die Zenkerschen Schichten richtig zu erkennen gelernt und will man nur einen Vorversuch machen, so kann man einen noch einfacheren und bequemeren Weg einschlagen: man zerhackt, nachdem die Platte durchfeuchtet ist, das Bild kreuz und quer mit einem

gut geschliffenen Skalpell, so daß man feine Schnitte durch das Vehikel bekommt. Bedeckt man die zerschnittene Stelle mit einem Deckblättchen, so wird bei sofortiger mikrographischer Untersuchung stets irgend ein dünnes, querliegendes Gelatinestückchen die Schichtenbildung deutlich wahrnehmen lassen. Das Verfahren hat den Vorteil, die Untersuchung eines jeden Punktes der Lippmannschen Platte, so klein er auch sei, zu ermöglichen.

Im Folgenden werde ich die wichtigsten meiner Resultate darlegen. Bevor ich jedoch auf die Analyse der Schichten eingehe, möchte ich einiges Wenige über einen oft besprochenen Punkt vorausschicken, nämlich über das Korn der Lippmannschen Platten.

2. Die Analyse der Lippmannschen Bilder.

1. Das Korn der für die Reproduktion der Farben geeigneten Platten.

Lippmann und die anderen Forscher, welche die Interferenzmethode angewendet haben, glaubten anfänglich, die durchsichtigen Bromsilberemulsionen in Eiweiß oder Gelatine hätten überhaupt kein Korn oder doch nur ein solches, dessen Dimensionen gegenüber der Länge der Lichtwellen vernachlässigt werden dürfte. Dennoch wies Neuhauß, entgegen der allgemeinen Ansicht, in den genannten Platten das tatsächliche Vorhandensein eines vor der Exposition fast unsichtbaren, nach der Entwicklung aber deutlich sichtbaren Kornes nach, dessen Dimensionen zwischen 0,1 und 0,3 μ schwanken sollten.

Meine Beobachtungen bestätigen im Prinzip die von Neuhauß beigebrachten Daten. Jedoch halte ich die von ihm angeführten Zahlen, die sich meiner Meinung nach nur auf wenig durchsichtige Emulsionen oder übermäßig verstärkte Platten beziehen können, für übertrieben. Spielte nämlich die Dimension 0,3 μ die Hauptrolle, so wäre es kaum möglich, daß die Platte die Halbwelle des Violett registrierte, deren Wert beträchtlich kleiner ($^1/_2\ \lambda = 0{,}171$) ist. Da sich außerdem aus meinen Untersuchungen der dem Violett und Indigoblau entsprechenden Zenkerschen Streifen ergeben hat, daß jede Schicht eine große Anzahl von Teilchen enthält, so glaube ich mich von der Wahrheit nicht allzu weit zu entfernen, wenn ich die Dimensionen des Korns zu 0,02 bis 0,05 Mikron annehme.[11])

Selbstverständlich können derartige Bestimmungen nur angenäherte Werte liefern. Die Unvollkommenheit der Mikrometer, deren Teilung zu grob ist, und die Schwierigkeit, Objekte wahrzunehmen, die schon an der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegen, machen jede genauere Messung unmöglich. Diejenigen der von mir untersuchten Körner, die das größte Volumen haben, gehören den doppelt verstärkten Platten an; einige von ihnen nehmen $^1/_3$ der Knotenebene der Halbwelle des Rot (in trockenen Platten) ein.

Das Korn hat kugelige Gestalt, ein homogenes Aussehen und eine

Farbe, welche von der Expositionsdauer, dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre und dem Entwickler abhängt.

Im allgemeinen ist das Korn der wenig exponierten Partien violett oder bläulichgrau. Die gerade richtig belichteten Punkte enthalten dunkle, von lichtkastanienbraunen Tönen umgebene Körner, und die überbelichteten Stellen weisen feine, grünlichgelb oder blaßrötlichocker gefärbte Kügelchen auf. Klar durchsichtiges Hellgelb zeigt immer starke Solarisation an. Es ist wohl müßig zu bemerken, daß diese Farben nicht von der Wellenlänge des Lichtes, sondern von der Dauer seiner Wirkung abhängen, auch treten sie nur in nicht verstärkten Platten auf: die Wirkung des Sublimats vergrößert nicht nur das Korn, sondern macht sein Aussehen auch einförmiger, indem es ihm Undurchsichtigkeit und mehr oder minder graue Tönung verleiht.

Unzweifelhaft hängen die angeführten Veränderungen in der Farbe des Korns als Funktion der Expositionsdauer von der Ermüdung des Silberbromids ab, einer Erscheinung, die wegen der Zartheit der lichtempfindlichen Teilchen in den Lippmannschen Platten viel leichter als in den gewöhnlichen Platten eintritt. Bekanntlich verliert das Korn der lichtempfindlichen Substanz, wenn es ermüdet oder überexponiert ist, die Fähigkeit, sich zu schwärzen, bleicht im Gegenteil von einem der richtigen Expositionsdauer entsprechenden Maximum oder Optimum an aus. Während aber das Korn der gewöhnlichen Platten, ohne allzu sehr auszubleichen, eine um $^1/_3$ zu lange Exposition verträgt, verliert das feine Korn der durchsichtigen Emulsionen unter Gelbfärbung die Fähigkeit, schwarz zu werden, sobald die richtige Expositionsdauer auch nur um $^1/_{10}$ oder $^1/_{12}$ überschritten wird. Daher die große Schwierigkeit, die richtige Expositionsdauer zu treffen und wohlgelungene Lippmannsche Photographien zu erhalten.

Das Korn der reduzierten Platten ändert die Farbe auch mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre. So liefern bei feuchtem Wetter hergestellte Platten, auch wenn sie nicht überexponiert sind, rote an Stelle der schwarzen Töne. Zuweilen erhält man, wenn man an regnerischen Tagen entwickelt und dabei einen Überschuß von Ammoniak (Pyrogallolentwickler [Lumière]) benutzt, Bilder, welche, im durchfallenden Licht betrachtet, eine Reihe von verschiedenen Expositionszeiten entsprechenden Farben aufweisen. Die Farbenskala erstreckt sich in einem solchen Falle von grünlichblau und violett zu hellrot und gelb, und die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß diese Farben der individuellen Färbung des Kornes zuzuschreiben sind. So ist an den überexponierten Punkten das Korn gelb, an den weniger solarisierten grün u. s. f. Hinzugefügt sei noch, daß häufig dasselbe Gebiet des Bildes, z. B. grau oder schwarz, zu drei verschiedenen Farben, nämlich Rotocker, Blaugrau und Grünlich reduzierte Körner enthält.[12])

Bisher haben wir nur von dem Korn der entwickelten Platten gesprochen, jedoch lassen die Platten, wie Neuhauß nachgewiesen hat, auch vor der Belichtung Körnung erkennen; die Körner sind jedoch in diesem Falle, teils wegen ihrer Durchsichtigkeit — die als Sensibilisatoren dienenden Farbstoffe färben sie kaum merklich —, teils weil ihr

Brechungsindex sich von dem der Gelatine, in die sie eingebettet sind, nur wenig unterscheidet, nur sehr schwer wahrzunehmen und kaum zu messen. Das fleckenlose Weiß und damit auch die Durchsichtigkeit der nicht weiter verarbeiteten Emulsion erhält sich unverändert noch nach mehrtägiger direkter Einwirkung des Lichtes, eine eigenartige Erscheinung, die — das sei im Vorübergehen gesagt — die Unfähigkeit des feinen durchsichtigen Kornes zu Reduktion oder Schwärzung ohne Beihilfe photographischer Reduktionsmittel beweist.[13])

Gleichwohl ist es mir trotz der fast unüberwindlichen Schwierigkeit unter gewissen Bedingungen (sehr dünne Schichten stark mit Cyanin gefärbter Emulsionen, Verwendung schräg einfallenden, monochromatischen Lichtes, Benutzung des Zeißschen Objektives 1,40) gelungen, das Korn verhältnismäßig deutlich zu erkennen. Diese Körner erschienen mir ein wenig größer als diejenigen, die sich in dem entwickelten Bilde vorfinden. Im übrigen aber ist es unmöglich, genauere Zahlen anzugeben.

2. Struktur der Platte bei reinen Spektralfarben.

Die Untersuchung der nach dem angegebenen Verfahren hergestellten Schnitte durch Aufnahme einer reinen oder fast reinen Spektralfarbe läßt, wie schon Neuhauß bemerkt hat, verschiedene Zonen erkennen, *zunächst eine geschichtete und weiter unten eine ungeschichtete Zone.* Die Schichtbildung umfaßt ein von der Dicke der Platte, der Durchsichtigkeit der Emulsion und der Expositionsdauer abhängiges Gebiet. Gewöhnlich (d. h. bei mäßig dicken Platten) umfaßt sie $^1/_3$ oder etwas weniger von der gesamten Dicke der Gelatine und zwar hat man bei ihr folgende Partien zu unterscheiden: *die Grenzzone,* welche zwischen der freien Oberfläche und dem ersten Zenkerschen Blättchen liegt, die von parallelen Reihen metallischen Niederschlages gebildeten *Zenkerschen Schichten* von wechselnder Anzahl und schließlich die zwischen den Blättchen liegenden *Knotenräume oder -ebenen.*

a) *Die Grenzzone.* Die Grenzzone im Blau und Violett wahrzunehmen ist wegen ihrer Dünnheit sehr schwer, ja fast unmöglich, im Rot und Orange hingegen läßt sie sich verhältnismäßig deutlich als ein ganz feiner Streifen erkennen, der an der Oberfläche fast frei von Körnung ist, aber, je näher man dem ersten Zenkerschen Blättchen kommt, immer deutlichere Kornbildung aufweist.

Jedenfalls ist das eingehende Studium der Grenzzone auch im Gebiet des Rot keine leichte Aufgabe. In den gewässerten Schnitten besitzt die Gelatine einen dem des Wassers so nahe liegenden Brechungsexponenten, daß man auch bei schräger Beleuchtung die Grenze der Zone kaum unterscheiden kann. Zweifellos wegen dieser Schwierigkeit geht Neuhauß über die Existenz der Grenzschicht, welche auch in der seiner Schrift beigegebenen Mikrophotographie nicht deutlich sichtbar ist, mit Stillschweigen hinweg.[14]) Zur Aufklärung der Verhältnisse habe ich Schnitte durch Platten angefertigt, die äußerlich mit einer in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Anilinfarbe, z. B. mit Anilinblau oder mit

einem oberflächlich aufgetragenen gefärbten alkoholischen Firnis behandelt waren. Unter diesen Bedingungen (Fig. 1) tritt die Grenzschicht, dank der unmittelbar auf ihr liegenden farbigen Schicht in der Regel recht deutlich hervor. Ihre Dicke entspricht in den gequollenen Platten ungefähr einem halben Knotenraum, jedoch unterliegt dieser Wert großen Schwankungen, die vielleicht einer ungleichen Ausdehnung der Gelatine und sicher auch der wechselnden Dicke des ersten Zenkerschen Blättchens zuzuschreiben sind.

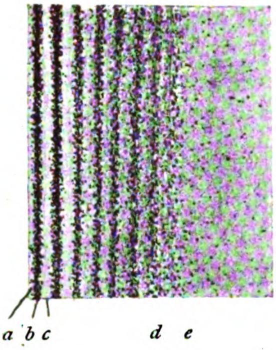
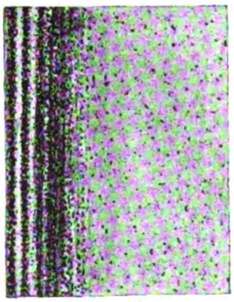
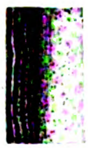
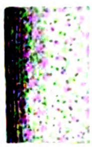


Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.


Fig. 4.

Diese Beobachtungen bestätigen, wenigstens im Prinzip, eine bereits früher vermutete Tatsache, daß nämlich die Oberfläche der Gelatine die erste Knotenebene darstellt, daß also der reflektierende Quecksilberspiegel sich während der Exposition in unmittelbarer Berührung mit der photographischen Platte befindet.[15])

Die vorstehenden Betrachtungen beziehen sich auf richtig exponierte und mäßig entwickelte Platten. In den kräftig entwickelten, verstärkten Platten wird die Grenzschicht so dünn, daß sie praktisch kaum in Frage kommt, und zwar rührt dies daher, daß das erste Zenkersche Blättchen durch Vergrößerung des Kornes bis zur Oberfläche vorrückt. So erklärt sich, daß in einigen Fällen das von diesem ersten Metallniederschlag reflektierte Licht mit dem von der Oberfläche der Gelatine herkommenden fast vollständig zusammenfällt. Ich werde auf diese wichtige Erscheinung noch zurückkommen (Fig. 8, 9 u. 11).

Da die Grenzschicht einen Wert von einem Bruchteil einer Wellenlänge hat, so können, wie leicht begreiflich, die an ihrer Oberfläche reflektierten Strahlen mit den aus der Tiefe kommenden Strahlen interferieren und so die analytische Funktion der Zenkerschen Blättchen stören. Diese von Lüppo-Cramer nachgewiesene schädliche Wirkung macht bekanntlich die Untersuchung der Platten in einer Benzol- oder Xylolküvette oder unter einem Glaskeil notwendig, wodurch nicht nur die Eliminierung der an der Oberfläche der Gelatine reflektierten Strahlen, sondern auch das Auftreten eines deutlichen Schwarz, das bei

den in der Luft betrachteten Platten mehr oder minder grau erscheint, erreicht wird.

b) *Die Zenkerschen Blättchen.* Die Zenkerschen Blättchen bestehen, wie die Theorie auch erfordert, aus einem, in der Mitte des Streifens dichtgedrängten, nach den Seiten immer weniger dicht werdenden Metallniederschlage (Fig. 1 b). Gleichwohl darf man nicht vergessen, daß sich dieser Streifen in den trockenen Platten bedeutend mehr zusammenzieht, so daß die Übergänge fast vollkommen verschwinden, und große Dichte sowie ein beträchtliches Reflexionsvermögen aufweist. In den nicht verstärkten Platten ist die Farbe des Kornes hellbräunlichgelb, in den verstärkten Platten geht sie in Grau oder Kaffeebraun über.

Die Zahl der Zenkerschen Blättchen ist sehr verschieden. In der Mehrzahl der Fälle schwankt sie, wie schon Neuhauß erkannt hat, zwischen 4 und 6, und zwar hängt sie von der Güte der Emulsion, der Intensität des angewandten Lichtes, der Expositionsdauer und der Durchsichtigkeit der Gelatine ab. Im allgemeinen drücken sich, wie mir scheint, die lebhaften, reinen, leuchtenden Farben, wie sie im Sonnenspektrum vorhanden sind, in einer größeren Zahl Zenkerscher Blättchen aus, als die gemischten Farben der Gegenstände in der Natur. Ich besitze Kopien des Spektrums, in denen die Schichten, 13 und mehr an der Zahl, bis zum Glase hinreichen und die Farben nach beiden Seiten zurückwerfen. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Mikrophotographie histologischer Injektionen auf. In einigen erscheint das Karminrot der injizierten Gefäße von beiden Seiten rot. In diesem Falle habe ich bis zu 10 Blättchen im Rot gezählt, während das tiefer liegende, nicht geschichtete Gebiet fast vollständig verschwunden war. Jedoch stellt diese Erscheinung nur einen Ausnahmefall dar. In der Regel erhält man nur 5 oder 6, höchstens 8 durch ebenso viele deutliche Zwischenräume getrennte Streifen.

Die Dicke der Blättchen ist ebenso wie die der Knotenräume überall dieselbe. Ihre Intensität und die Schärfe ihrer Begrenzung aber nimmt immer mehr ab, je weiter wir uns von der Oberfläche der Platte entfernen. Diese Tatsache besitzt, wie wir weiterhin sehen werden, für die Erklärung gewisser Eigenschaften der Lippmannschen Photochromien große Bedeutung.

Wie Fig. 2 und 8 zeigen, ist die unmittelbar unterhalb der Grenzzone liegende oder (bei den verstärkten Platten) in ihr Gebiet übergreifende erste Schicht in der Regel, jedoch nicht ausnahmslos, etwas deutlicher als die übrigen und ist nach dem Innern der Gelatine hin scharf abgegrenzt. Nun folgt der erste *Knotenraum,* von allen der reinste und farbloseste, d. h. der von Niederschlägen freieste, dann das zweite Zenkersche Blättchen, dicht und scharf abgegrenzt, darauf der zweite Zwischenraum, klar und fast ebenso durchsichtig wie der erste. Hinter diesen wird der Kontrast zwischen den Knotenräumen und den Blättchen undeutlicher, indem die Zwischenräume sich mit immer dunkleren Niederschlägen füllen, bis schließlich ein Gebiet kommt, in dem die Schichten verschwimmen und der Silberniederschlag allmählich verschwindet (Fig. 1 d).

Wie wir weiterhin sehen werden, schwankt die relative Intensität der ersten Zenkerschen Blättchen beträchtlich mit der Expositionsdauer und dem Grade der Verstärkung. Im allgemeinen, d. h. in normalen Platten, besitzen die beiden ersten Blättchen dieselbe Intensität und Dicke, in überexponierten Platten aber erscheint das erste Blättchen infolge des Phänomens der photochemischen Ermüdung abgeschwächt oder verschwindet sogar vollkommen. In diesem Falle sind das zweite und dritte Blättchen am kräftigsten entwickelt.

c) *Das nichtgeschichtete Gebiet.* Das nichtgeschichtete Gebiet läßt hinsichtlich seiner Ausdehnung und seines Aussehens eine große Mannigfaltigkeit erkennen (Fig. 1 e).

In sehr dünnen Platten kann es vollständig oder doch fast vollständig fehlen. In den mäßig dicken Platten umfaßt es, wie Fig. 1 und 2 zeigen, zwei Drittel oder die Hälfte der gesamten Gelatineschicht.

Gewöhnlich ist das schichtenlose Gebiet bei richtiger oder zu kurzer Expositionsdauer klar, frei von reduziertem Silber, und läßt höchstens hie und da ein einzelnes einem vielleicht überempfindlichen Bromsilberteilchen entsprechendes Körnchen erkennen. Dauerte die Exposition aber zu lange oder wurde zu energisch entwickelt, so weist das Tiefengebiet einen diffusen, feinen, gelblich oder hellbraun gefärbten, von einigen gröberen Körnern durchsetzten Niederschlag auf.

Das Gesagte betrifft das reine oder fast reine Rot oder Gelb einer guten Photochromie (Fig. 1). Das Aussehen der Schnitte durch die Bilder der übrigen Farben ist, abgesehen von der als Funktion der Wellenlänge wechselnden Entfernung zwischen den einzelnen Blättchen im wesentlichen dasselbe. Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch das Blau ($\lambda = 0{,}475\ \mu$). Man beachte hier die außerordentliche Dünnheit der Grenzzone und die verhältnismäßig große Feinheit der Zenkerschen Streifen. In der Mehrzahl meiner Präparate schien mir die Zahl der Streifen sowohl im Blau wie im Violett geringer als in den weniger brechbaren Farben, Rot und Orangerot, zu sein. Man könnte meinen, die feinen Schwingungen pflanzten sich in der Platte schwerer als die breiten Wellen fort, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich hier nur um Koinzidenz handelt (Fig. 2 und 12).

3. Analyse des Weiß und Grau.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Frage nach der Entstehung des Weiß noch nicht genügend erforscht sei, da man seine physikalischen Entstehungsbedingungen noch nicht kenne. Gleichwohl besitzt diese Frage das größte Interesse, weil die richtige Reproduktion des Weiß und Grau und damit die Tönung der Bilder das am heißesten erstrebte Ziel bei der Lippmannschen Photochromie darstellt. Die Herstellung von Platten, die nicht nur lebhafte Farben, sondern auch gutes Weiß und Grau liefern, das ist nach Lippmanns eigenem Geständnis das Desideratum der Interferenzmethode. Auch ich habe mich mit diesem Desideratum lange Zeit vergeblich beschäftigt, bis das Studium der Literatur und die Analyse der Platten mich zu der Über-

zeugung brachten, *daß die Entstehung von reinem Weiß durch Verstärkung der Bilder bedingt sei.*

Ohne Verstärkung, d. h. ohne die künstliche Erzeugung von grobem Korn an den am stärksten solarisierten Stellen erhält man bisweilen gelbliche oder mehr oder weniger hellgraue Töne, die allerdings in der Benzolküvette etwas besser werden, niemals aber reines Weiß; dessen Entstehung erfordert vielmehr, daß sich in der ersten Gelatineschicht eine aus dichtgedrängten, undurchsichtigen, mit starkem Reflexionsvermögen begabten Teilchen bestehende metallische Schicht bildet. Begreiflicherweise besitzen aber die feinen Körnchen, in die sich die Emulsion nach der Entwicklung (ohne Verstärkung) auflöst, die Undurchsichtigkeit nicht, welche für die Spiegelwirkung unerläßlich ist.

Wie man in Fig. 5 sieht, besteht im Bilde des Weiß die Gelatine aus drei ganz verschiedenen Gebieten: der *Spiegelzone,* der *geschichteten Mittelzone* und schließlich der durch diffuse Reduktion gekennzeichneten *hinteren Zone.*

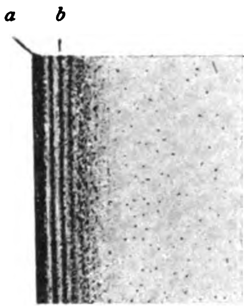


Fig. 5.

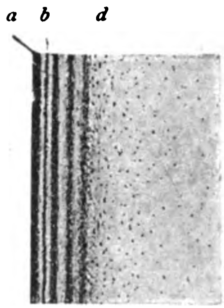


Fig. 6.

a) Charakteristisch für das Weiß oder Grau, sowie für alle Farben, an deren Entstehung das Weiß teilnimmt, ist vollständiges oder doch fast vollständiges Verschwinden der Grenzzone. An ihrer Stelle, sowie an derjenigen des ersten Zenkerschen Blättchens tritt eine neue, dichte, tiefdunkle Schicht, die mit großem Reflexionsvermögen begabte Spiegelschicht, auf (Fig. 5 und 6a). Diese nach beiden Seiten scharf begrenzte Lamelle enthält große, sphärische, dicht aneinander gedrängte Metallkörner von dunkelbrauner Farbe.

Als allgemeine Regel gilt: je glänzender das Weiß ist, umso undurchsichtiger und kompakter ist dies Gebiet der Platte, das, falls das Bild nicht verstärkt, sondern bloß entwickelt worden ist, nur durchsichtiges Gelb oder Hellbraun zeigt und zwischen den einzelnen Körnern deutliche Zwischenräume erkennen läßt.

Diese erste Beobachtung ist für das Verständnis der Entstehung des Weiß von entscheidender Bedeutung, denn sie zeigt uns, daß seine Bildung von zwei Bedingungen abhängt: 1. von der Erzeugung metallischer Niederschläge in der Grenzzone und 2. von vollständiger Undurchsichtigkeit des ersten Zenkerschen Blättchens, welches mit jener

Grenzzone zu einer einzigen morphologischen Einheit verschmilzt. Infolgedessen wird das einfallende Licht fast vollkommen an der metallischen Oberfläche reflektiert, so daß die wenigen Strahlen, die etwa tiefer in die Platte eingedrungen sind, keine Interferenzerscheinungen mehr hervorrufen können.

. b) Hinter der Spiegelzone folgt ein ganz feiner Knotenraum und eine Reihe von sehr dunklen, äußerst dünnen, dicht gedrängten Streifen (Fig. 5 b). Diese gewöhnlich nur in geringer Anzahl vorhandenen Streifen fehlen nimals, auch dann nicht, wenn die Farbe, wie in der Abbildung einer weißen Wand, nebeligen Himmels, hellbeleuchteten Papiers usw. sehr rein ist. Ist das Weiß mit andern Farben, wie bei Rosa, Creme, Hellblau usw. gemischt, so sind sie natürlich zahlreicher als in qualitativ indifferentem Weiß oder Grau. Sehr bezeichnend ist ferner die Tatsache, daß in der Regel die Entfernung zwischen diesen Zenkerschen Blättchen nur sehr klein ist, etwa wie beim Violett oder Blau; bisweilen beobachtet man auch Unterschiede in Dicke und gegenseitiger Entfernung, wie wenn die Blättchen verschiedenen Wellenlängen entsprächen. In nicht gewässerten Platten ist die Wahrnehmung so feiner Schichten selbstverständlich unmöglich, ihr Vorhandensein ist also nur durch die Methode der Quellung im Wasser offenbart worden.

Wie soll man nun die angeführten Tatsachen erklären? Meiner Meinung nach und trotz einiger schwer verständlicher Unregelmäßigkeiten steht die Existenz der Spiegelschicht, sowie der feinen darauffolgenden Streifen mit der Theorie nicht in Widerspruch. Wahrscheinlich entspricht die dicke, an der Oberfläche der Gelatine selbst beginnende Spiegelzone der vereinten Wirkung der kleinsten Wellen, d. h. dem unsichtbaren ultravioletten Teil des Spektrums.[16]) Die Reproduktion dieser feinen Wellen geschieht nur diffus und im großen, weil das Korn der Emulsion zur Ausbildung periodischer, regelmäßiger Schichten nicht fein genug ist. Hingegen können die bedeutend größeren violetten und blauen Wellen, wenn auch nur in kleiner Zahl, noch registriert werden. Die verhältnismäßig groben Streifen endlich, die zwischen den feinen gelegentlich hervortreten, entsprechen vielleicht den Maximis der langen Wellen des Grün, Rot und Gelb, für welche die chromatische Sensibilisierung der Emulsion wahrscheinlich gerade am wirksamsten ist.[17]) Natürlich bildet nach dieser Ansicht die an dem Quecksilberspiegel unmittelbar anliegende Oberfläche der Gelatine für alle von der Platte mehr oder minder deutlich registrierten Wellen die gemeinsame Knotenebene.

Das ausschließliche Auftreten oder doch wenigstens das Vorwiegen der violetten Strahlen im Bilde des Weiß hängt wahrscheinlich von der Schnelligkeit der Entwicklung ab. Hier tritt nämlich eine Erscheinung auf, analog jener, die man beobachtet, wenn schon einmal schwach exponierte Platten versehentlich zum zweiten Male, aber nun stärker belichtet werden: beim Entwickeln solcher Platten erscheint nur das der längeren Expositionsdauer entsprechende Bild. Vielleicht kommt auch die größere Anziehung der Maxima des Violett auf den Entwickler in Frage, so daß dieser fast vollständig von den diesen Maximis entsprechenden Bromsilberkörnern in Anspruch genommen wird und darum

auf die dem Rot und Gelb entsprechenden Stellen kaum mehr wirken kann. Es tritt dann jene bekannte Kontrastwirkung ein, die an gewöhnlichen Platten häufig zu beobachten ist, daß nämlich eine kräftig entwickelte Stelle von einem äußerst hellen Rande umgeben ist.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die Entstehung des Weiß an Stellen der Platte, die von allen Lichtwellen getroffen ist, nicht auf der Mischung und Verschmelzung der reflektierenden Wirkung vieler verschiedener Zenkerscher Schichten, wie Lippmann meinte, sondern ausschließlich auf dem Reflexionsvermögen einer dichten, undurchsichtigen, dunklen Oberflächenschicht beruht, von deren Undurchsichtigkeit der Glanz der Farbe abhängt. Folglich haben weder die feinen Zenkerschen Blättchen innerhalb der Platte, noch auch etwaige Interferenzphänomene, die ja durch die Dichtigkeit der Spiegelzone unmöglich gemacht sind, mit dem Auftreten des Weiß etwas zu tun.

Daß meine Auffassung richtig ist, zeigen folgende Phänomene:

1. Reibt man die weißen Stellen der Platte, so nimmt ihr Glanz ab, jedoch ohne daß Farben erschienen; erst wenn die ganze Spiegelzone entfernt ist, verschwindet das Weiß und an seine Stelle tritt Blau oder ein mehr oder minder violettes oder bläuliches Dunkelgrau. Im ersten Augenblick zeigt sich allerdings ein grünlichblauer Ton, dessen Entstehung man, wie die mikrographische Untersuchung der abgeriebenen Partie zeigt, dem Dünnerwerden der Spiegelzone zuzuschreiben hat. Sobald dann die Zone entfernt ist, erscheint ein schmutziges, erloschenes Violett, welches dauernd bestehen bleibt, bis die Platte ganz durchsichtig geworden ist. Diese letzte Tatsache beweist, daß die dem Weiß entsprechenden Blättchen von der Wirkung der violetten Wellen herrühren.[18])

2. Schräge Beleuchtung der Lippmannschen Platte bewirkt bekanntlich eine allgemeine Verschiebung der Farben nach der brechbareren Seite des Spektrums hin. Orangerot wird Gelb, Gelb wird Grün, Grün wird Blau usw., und zwar ist die Verschiebung umso deutlicher, je größer der Einfallswinkel ist. Diese Veränderung des Bildes im schrägen Lichte beruht auf der Schichtstruktur der Gelatine und erklärt sich leicht durch Vergrößerung des Weges, welchen die Wellen, deren Länge kleiner als das Doppelte der Zwischenräume ist, zurücklegen müssen. Nun bewirkt Neigung der Platte gegen das einfallende Licht im Weiß keine Veränderung, ein sicherer Beweis, daß diese Farbe nicht auf Schichtbildung beruht.

3. Weder Firnissen des Bildes, noch leichte Quellung, noch Prüfung in der Benzolküvette hat einen Einfluß auf das reine Weiß, das sich also auch dadurch scharf von den andern Farben unterscheidet. Es liegt in diesem Verhalten ferner auch ein indirekter Beweis für das Fehlen der von Metallniederschlag freien Grenzschicht oberhalb der Spiegelzone.

Bisher bezog ich mich nur auf reines, in langsam wirkenden Platten durch Verstärkung erzeugtes Weiß, natürlich aber kann unreines Weiß oder Grau sowohl durch die Montierung unter einem Glaskeil wie durch die Wirkung schräg einfallenden Lichtes Veränderung der Farbe erleiden.

4. Mit Weiß gemischte Farben.

Die aus Weiß und einer Hauptfarbe gemischten Töne: Braun, Grau, Rosa, Creme, Hellblau usw. finden sich in guten Photographien häufig und haben auf den künstlerischen Wert der Reproduktion, deren Tönung in der Hauptsache auf richtiger Verteilung der Halbfarben beruht, großen Einfluß. Schon a priori kann man annehmen, daß die Mischfarben erstens eine besser ausgebildete Spiegelzone (als Kennzeichen für das Weiß) und zweitens Schichten, deren Intervalle der Grundfarbe entsprechen werden, besitzen. In der Tat ist es auch so. Als Beispiel führe ich einen Schnitt durch gelbliches Weiß an (Fig. 6). Die Oberfläche der Platte zeigt die dünne, gut durchsichtige Spiegelschicht. Dicht dahinter bemerkt man einen feinen blassen, vielleicht dem Violett oder Blau angehörigen Streifen (c), und schließlich kommen noch zwei oder drei, dicke, durch weite Knotenräume voneinander getrennte Linien, die wohl die dem Gelb entsprechenden Zenkerschen Blättchen darstellen können. Ungleichheit der Zwischenräume zwischen den Zenkerschen Blättchen beobachtet man bei zusammengesetzten Farben häufig, aber nicht immer; bisweilen könnte sie auch nur auf einer Täuschung beruhen und sich auf ungleiche Wasseraufnahme zurückführen lassen. In den Fällen aber, in denen das Wasser lange Zeit gewirkt hat und die feineren Linien der Oberfläche näher liegen, muß man die verschiedene Dicke und Entfernung der Blättchen doch wohl der gleichzeitigen Registrierung verschiedener Wellen zuschreiben. Gleichwohl werden weder bei den gemischten Farben noch beim reinen Weiß jemals alle Wellen des sichtbaren Spektrums aufgezeichnet.

Eine ähnliche Struktur besitzen Bläulichweiß, Rötlichweiß, Grünlichweiß usw.; alle diese Farben zeigen neben einer Spiegelzone ein Streifensystem, dessen optische Wirkungen sich zu der Reflexion an dem in der Oberflächenschicht gebildeten Niederschlage summieren, und ihre Spiegelzone ist mit dem ersten Zenkerschen Blättchen stets zu einem untrennbaren Ganzen verbunden (Fig. 11 und 15).

Für die chromatische Interferenz werden ebenso, wie bei den reinen Farben, so auch hier wahrscheinlich nur die beiden (oder vielleicht auch, wenn, wie weiter oben schon bemerkt wurde, unterhalb der obersten Schicht noch ein feiner, sekundärer Streifen (Fig. 11c) vorhanden ist, die drei) ersten Zenkerschen Blättchen benutzt.[19]) Zu der so entstehenden Färbung kommt dann noch die abschwächende, gewissermaßen störende Wirkung des an der durchsichtigen Spiegelzone reflektierten weißen Lichtes, welches die von dem Zenkerschen Blättchen geschaffene Tönung gleichsam verdünnt. Daß übrigens die Oberflächenschicht trotz ihrer Armut an Niederschlag Abschwächung der Farbe bedingt, ergibt sich, wenn man die Platte reibt oder etwas abschabt; dann verschwindet nämlich der weißliche Ton, während die dominierende Farbe immer kräftiger hervortritt und sich schließlich, wenn das Abschaben fortgesetzt wird, ebenfalls nach dem brechbaren Teil des Spektrums hin verschiebt.

Nach Veröffentlichung der vorstehenden Ansicht über die Entstehung des Weiß erhielt ich Kenntnis von verschiedenen interessanten

Arbeiten H. Lehmanns[20]) über dieses selbe Thema, deren Ergebnisse jedoch nicht mit den meinigen übereinstimmen.

Nach Lehmanns Ansicht entsteht das Weiß nicht, wie Lippmann meinte, durch Reflexion des auf ein Gewirr von Zenkerschen Blättchen verschiedener Schwingungsdauer fallenden Lichtes, sondern durch Reflexion an zwei den Wellen komplementärer Farben entsprechenden Schichten. Als Beweis für diese Auffassung führt Lehmann an: 1. die durch mikrophotographische Aufnahme von Dünnschnitten erwiesene Möglichkeit, unter besonderen experimentellen Bedingungen in der Platte zwei synchrone Lichtwellen zu registrieren; 2. die spektralanalytische Untersuchung des Lichtes, welches von dem Weiß des in einer Benzolküvette betrachteten Bildes reflektiert wird; hierbei beobachtete er nämlich, daß die weißen Teile des Bildes dem Prisma nicht, wie es das Weiß in der Natur tut, alle Strahlen des Spektrums zusendet, sondern daß ein diskontinuierliches oder ein kontinuierliches Spektrum mit einigen Maximis auftritt, in dem in der Regel zwei, höchstens drei einfache Farben erscheinen oder vorwiegen. Daraus schließt Lehmann in Übereinstimmung mit Pfaundler,[21]) der den Platten die Fähigkeit, eine größere Anzahl von Wellen verschiedener Schwingungsdauer gleichzeitig zu registrieren, ebenfalls abgesprochen hatte,[22]) daß die durchsichtigen Lippmannschen Emulsionen nur zwei oder höchstens drei verschiedene stehende Wellen aufzuzeichnen vermögen und erklärt die Entstehung des Weiß und Grau durch die bekannte Eigenschaft der Netzhaut, Weiß zu synthetisieren, sobald zwei Komplementärfarben auf dieselben Zäpfchen wirken.

Im Prinzip stimmt diese Auffassung mit meinen Beobachtungen über die Struktur des Weiß überein, da ich ebenfalls oft, wenn auch nicht immer, zwei Arten Zenkerscher Blättchen habe erkennen können; aber wie mir scheint, wird die Frage durch den experimentellen und theoretischen Nachweis von der Möglichkeit einer zwiefachen Registrierung auf den Platten nicht definitiv gelöst, auch nicht dadurch, daß in einigen Bildern des Weiß die Existenz einer doppelten Inschrift nachgewiesen wird, sondern es muß auch noch sichergestellt werden, daß in den Lippmannschen Bildern das Weiß *tatsächlich* durch Interferenzwirkung Zenkerscher Blättchen mit verschiedener Schwingungsdauer entsteht. Denn hier liegt die Möglichkeit einer Erscheinung vor, deren Realität sich, wie wir weiterhin sehen werden, an den Bildern der reinen Spektralfarben wirklich nachweisen läßt: daß nämlich die tiefer liegenden Blättchen überhaupt nicht oder doch nur in sehr seltenen Ausnahmefällen zur Erzeugung der Farbe herangezogen werden.

Die große Bedeutung der Lehmannschen Forschungen hat mich veranlaßt, meine eignen Versuche über die Entstehung des Weiß zu wiederholen, und ich bin dabei wieder zu denselben Schlüssen gekommen: das reine Weiß (von weißen Wolken, weißem Papier, glänzenden Reflexen an Metallgegenständen usw.) entsteht ohne Mitwirkung der dieser Farbe eigentümlichen feinen Zenkerschen Blättchen; sein Auftreten ist vielmehr ausschließlich dem verhältnismäßig undurchsichtigen und mit hohem Reflexionsvermögen begabten ersten Zenkerschen Blätt-

chen, d. h. der Spiegelschicht, zuzuschreiben. Außer den weiter oben angegebenen Experimenten führe ich hier noch einige andre an, die meiner Auffassung günstig sind, der Theorie Lehmanns aber große, wenn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten zu bieten scheinen.

a) Reibt man das Weiß schwach (mit in absoluten Alkohol getauchter Watte), bis die Spiegelschicht verschwindet, so tritt zunächst, worauf ich bereits hingewiesen habe, an ihrer Stelle Violettblau oder Dunkelviolett auf, jedoch ohne daß die Undurchsichtigkeit des Metallniederschlags bei der Betrachtung im durchfallenden Lichte merklich abnähme. Reibt man weiter, bis schließlich das Bild durchsichtig wird, so tritt das Weiß auch bei der Untersuchung in der Benzolküvette niemals wieder auf, noch auch ändert sich der erwähnte schmutzig violette Ton. Ganz anders verhalten sich die gefärbten Partien, deren Farbe nach dem Verschwinden wenigstens noch einmal wieder hervorkommt (siehe weiter unten).

b) Benutzt man sehr dünne Platten, um die Ausbildung des nicht geschichteten Gebietes auszuschließen, so werden, wenn man die Platten von der Glasseite her betrachtet, alle Farben durch Reflexion sichtbar, das Weiß aber zeigt sich unter diesen Bedingungen niemals.

c) Läßt man eine Platte, ohne sie zu lackieren, einige Monate lang an der Luft stehen, so verschwindet, vielleicht infolge eines Oxydationsvorganges, zuerst das Weiß. Diese rasche Zerstörung findet ihre Erklärung in der leichten Veränderlichkeit der Spiegelschicht, die, wie ich gesagt habe, gerade an der Oberfläche der Gelatine liegt.

d) Alles, was die Oberfläche der Gelatine der entwickelten Platte angreift (Waschen, zu starkes Reiben der feuchten Platte, Absetzen von etwas Quecksilberoxyd auf der empfindlichen Schicht usw.), verhindert das Auftreten des Weiß, mag man die Platte in der Luft oder in der Benzolküvette betrachten.

e) In zu schwach belichteten Platten, dann, wenn noch keine Farbe von langer Wellenlänge (grün, gelb, rot) auf das Bromsilber gewirkt hat, wird doch durch einfache Verstärkung glänzendes Weiß erzielt, besonders wenn man mit langsam wirkenden Platten arbeitet. Bei der Annahme, daß zwei Komplementärfarben, z. B. Rot und Grün oder Gelb und Violett, registriert würden, ist diese Bildung des Weiß unverständlich.

f) Das Weiß tritt auch in Platten auf, die ohne Quecksilberspiegel exponiert sind, in denen also die Zenkerschen Streifen nur äußerst fein sind. Das durch Verstärkung belebte Weiß ist so glänzend, wie es nur in den unter gewöhnlichen Bedingungen erhaltenen Bildern sein kann.

g) Man erhält Weiß auch durch Verstärkung solcher Bilder, die mit Hilfe von nicht-sensibilisierten, also für Rot, Orange, Gelb und Grün unempfindlichen Emulsionen hergestellt sind.

h) Die Untersuchung des Weiß in sehr schräg einfallendem Lichte (mit Benutzung des Glaskeils) zeigt, wie ich schon gesagt habe, nicht die geringste qualitative Veränderung, während alle übrigen Farben unter diesen Bedingungen nach dem Grünlichblau hin verschoben werden. Bemerkt sei außerdem, daß, während das Rot zur Umwandlung in Blau-

grün drei Farben, Orangerot, Gelb und Hellgrün, überspringt, das Blau nur ganz wenig zum Violett hin wandert. Dieses, auch in mathematischer Hinsicht leicht verständliche Resultat, demzufolge eine polychrome Platte unter den angegebenen Verhältnissen fast einfarbig (blaugrün) erscheint, ist der Lehmannschen Theorie nicht günstig. Entstände nämlich das Weiß wirklich durch den Einfluß zweier Reihen von reflektierenden Blättchen, welche zu Komplementärfarben, z. B. zu Rot und Grün, gehörten, so sieht man nicht ein, warum bei der Umwandlung des Rot in Blaugrün und des Grün in Dunkelblau, also in zwei Farben, die nicht mehr komplementär sind, das Weiß nicht in mehr oder minder ausgesprochenes Blau übergeht und damit als Weiß verschwindet.

i) Neuere Untersuchungen von Dünnschnitten haben mir gezeigt, daß die dem Weiß angehörigen feinen, gleich weit voneinander entfernten Linien in der Regel die Zahl drei nicht überschreiten und daß, abgesehen von dem durchsichtigen Knotenraum hinter der Spiegelschicht, die Zwischenräume zwischen den übrigen Blättchen von einem diffusen Niederschlag erfüllt sind. Unter diesen Umständen muß die Interferenzwirkung derartiger Blättchen, wenn das Licht überhaupt bis zu ihnen gelangen kann, gleich Null sein.

k) Die spektralanalytische Untersuchung des reinen Weiß schließlich hat mir ein kontinuierliches Bild ohne deutliche Lücken gezeigt, das dem von einem weißen Gegenstande ausgesandten Spektrum mehr oder weniger gleichkommt.

Wodurch erklärt sich diese Differenz zwischen Lehmanns spektralanalytischen Beobachtungen und den meinigen?

Meiner Meinung nach liegt die Ursache darin, daß Lehmann nicht reines glänzendes Weiß untersucht hat, wie es durch Verstärkung in langsam wirkenden Platten mit ganz feinem Korn entsteht, sondern jene halbweißen, bläulichen oder zum Violett neigenden Töne, die in sehr schnellen Platten ohne Verstärkung[23]) gewöhnlich auftreten. Derartiges Pseudoweiß sieht, in der Benzolküvette betrachtet, etwas besser aus, kann aber nie mit dem Weiß verglichen werden, welches man unter den von Lippmann, Neuhauß und mir beobachteten Bedingungen, d. h. durch Behandlung mit Sublimat und Amidol-Sulfit nach schwacher Entwicklung bekommt.

Diese Annahme erscheint mir um so eher zulässig, als ich mich kürzlich bei spektroskopischer Untersuchung jenes schmutzigen Grau, wie man es ohne Verstärkung in schnell wirkenden, z. B. in den von Kranseder u. Cie. in München[24]) fabrizierten Platten erhält, davon habe überzeugen können, daß das Spektrum in der Tat an gewissen Stellen Maxima aufweist.

Was mich selbst anbelangt, so muß ich sagen, daß ich nie eine befriedigende Tönung der Bilder erzielte, bevor ich die Verstärkung richtig zu benutzen gelernt hatte. Heute hingegen besitze ich Photochemien von Gipsstatuen, von Zeichnungen, von hellen Blumen usw., in denen das Weiß reiner und kräftiger als auf den besten Schwarzphotographien hervortritt.

5. Analyse der grauen und dunklen Partien.

Die dunklen oder mit schwarz gemischten Töne beruhen, wie aus der Theorie folgt, auf der Durchsichtigkeit und Zartheit der Zenkerschen Blättchen. Betrachtet man z. B. ein Dunkelgrün, wie es in Fig. 16 reproduziert ist, so bemerkt man, daß die Spiegelzone vollständig fehlt und sich an ihrer Stelle eine vollkommen farblose Knotenebene befindet. Beachtenswert ist auch die geringe Zahl der Zenkerschen Blättchen, 4 oder 5, und besonders ihre große Dünnheit, ihre ausgezeichnete Transparenz und ihre nur leicht gelbliche Färbung. In manchen Fällen scheinen die Schichten nur aus einer einzigen Reihe gelblicher Körner zu bestehen. Die Knotenräume sind rein, verhältnismäßig groß und ganz frei von Niederschlägen. Unter solchen Bedingungen reflektiert begreiflicherweise die Platte nur einen sehr kleinen Teil des einfallenden Lichtes und läßt darum den dunklen Hintergrund der mit Judenpech belegten Glasplatte durchschimmern.[25]) Natürlich wird die Farbe umso dunkler, je blasser die Zenkerschen Blättchen sind. Auch erweisen sich die dunklen Farben beim Abreiben der Platte als sehr beständig, ein Umstand, der leicht verständlich ist, wenn man sich die außerordentliche Durchsichtigkeit der Lamellen vergegenwärtigt, die in ihrer Gesamtheit an dem Interferenzvorgange teilnehmen können.

6. Glanz und Reinheit der Interferenzfarben.

Jeder, der sich nur ein wenig mit der Praxis der Lippmannschen Farbenphotographie beschäftigt hat, wird die großen Unterschiede in Glanz und Reinheit der Farben beobachtet haben. Gewisse, sehr durchsichtige Platten reproduzieren das gesamte Spektrum in glänzenden, reinen Tönen; andre Emulsionen geben gleichfalls sämtliche Farben, aber matt und unrein, wie von einem grauen oder weißlichen Schleier bedeckt wieder; weitere, verhältnismäßig empfindliche Platten, die sonst gute Farben zu liefern vermögen, verwandeln das Weiß in Grau, Violett oder Creme, und noch andre schließlich kopieren gewisse Farben, gewöhnlich rot, orange und gelb ziemlich treu, versagen aber beim Grün, Blau und Violett.

Um diese Erscheinungen zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß die im Prinzip exakte Zenkersche Theorie in der Praxis nur mangelhaft und unter Störungen verwirklicht wird, die zum großen Teile der speziellen Natur der photochemischen Reaktionen zuzuschreiben sind. Weder sind die Zenkerschen Streifen vollkommen glatte, gegen die Knotenräume wohl abgegrenzte Lamellen, noch erweisen sie sich überall als gleich dick und dicht, sie besitzen also jene gleichförmige, vollendete Transparenz nicht, die die Theorie, damit alle Streifen in richtigem Verhältnis an der Reflexion des einfallenden weißen Lichtes teilnehmen können, erfordert.

Um auf den speziellen Fall des Glanzes und der Intensität der Interferenzfarbe zurückzukommen, so nimmt man gewöhnlich nach dem Vorgange Zenkers und Lippmanns an, daß der Farbenwert von der

Güte der Lamellenstruktur der Platte abhängt und daß die Farbtöne umso reiner und lebhafter sind, je größer die Zahl der reflektierenden Schichten ist. Im großen und ganzen ist diese Vorstellung auch richtig, aber doch entspricht die Praxis der Theorie nicht vollkommen. So haben meine an einer großen Zahl von Platten mit verschiedenem Glanz der Farben angestellten Studien gezeigt, daß manche von 10 oder 12 regelmäßigen, klaren Schichten gelieferte Bilder weniger glänzende Farben gaben als andre, in denen nur 3 oder 4 besonders kräftige und korrekte Blättchen zu erkennen waren. Der Glanz der Farbe hängt also nicht ausschließlich von der *Quantität*, sondern auch von der *Qualität* der Lamellen und Knotenräume ab.

Um meine Vorstellungen, in denen die in hunderten von sorgsamen Beobachtungen gesammelten Daten zusammengefaßt sind, kurz zu formulieren, weise ich darauf hin, daß in der großen Mehrzahl der Fälle die Farbe in allererster Linie durch Reflexion des Lichtes an den Oberflächenschichten der beiden ersten Zenkerschen Blättchen und darauffolgender Interferenz erzeugt wird. Die tiefer liegenden Blättchen vom dritten an haben auf die Entstehung des farbigen Bildes nur sehr geringen Einfluß, erstens weil sie weder genügende Mengen von Licht empfangen, noch auch das wenige empfangene Licht wirksam wieder nach außen werfen können; zweitens weil sie weder scharfe Grenzen haben, noch auch durch farblose Knotenräume voneinander getrennt sind, so daß die Wellen in ihnen nicht recht analysiert werden können, sondern Dispersionserscheinungen auftreten, die in diffusen mehr oder minder grauen Strahlen, ähnlich den an der Hinterseite der Gelatine reflektierten ihren Ausdruck finden, und drittens weil infolge der Entwicklung und Verstärkung die beiden ersten Blättchen die andern an Reflexionsvermögen bei weitem übertreffen.

Die wichtigsten Experimente, auf die sich diese Ansicht stützt, sind einfach und leicht zu interpretieren.

1. Wie ich bereits weiter oben gesagt habe, und wie auch Neuhauß angibt, beobachtet man, sobald man die getrocknete Platte mit einem in absoluten Alkohol getauchten Wattebausch reibt, daß sich die Farben schnell nach dem brechbareren Teil des Spektrums hin verschieben. So wird das Rot beim Reiben zunächst Orangerot, dann Gelb und Grün, schließlich Blau und Violett, und diese veränderten Farben halten sich in der getrockneten und in eine Benzolküvette gelegten Platte unbegrenzte Zeit, lassen sich also durch Erosion des ersten Zenkerschen Blättchens erklären. Setzt man das Reiben noch weiter über das Violett, d. h. über den letzten sichtbaren Teil des Spektrums hinaus fort, so kann die ursprüngliche Farbe noch ein- oder zweimal wieder auftreten, sie ist aber dann so dunkel und matt, daß ihr Einfluß auf die dem untersuchten Teile der Platte angehörige Tönung gleich Null oder fast gleich Null ist. Weiteres Abreiben führt immer, vom vierten Blättchen an, zu vollkommenem Erlöschen der ursprünglichen Farbe. Diese Methode des Abreibens ist also, wenn man sie auf eine Farbe richtig anwendet, zum Studium des funktionellen Verhaltens der einzelnen Zonen sehr geeignet.

Wie mir scheint, werden die angeführten Phänomene unter der Annahme leicht gedeutet, daß die normale Farbe durch Interferenzwirkung der beiden ersten Zenkerschen Blättchen und vielleicht auch noch des dritten, welches dann zur Verstärkung dienen würde, erzeugt wird. In der Tat wirkt das langsame Abreiben der trocknen Gelatine mit einem Wattebausch ganz allmählich, indem zunächst, wenn wir von der Grenzzone absehen, das erste Zenkersche Blättchen dünner wird, so daß sich die Entfernung seiner Oberfläche zu derjenigen des zweiten Blättchens verkürzt und nacheinander alle Werte zwischen der halben Wellenlänge der ursprünglichen Farbe und dem Violett annimmt. Ist das erste Blättchen vollständig entfernt, so wird die Oberfläche der Gelatine von irgendeiner Ebene gebildet, die man sich parallel den Schichten durch den zweiten Knotenraum gelegt denken kann. In diesem Falle aber ist die Entfernung zwischen den beiden jetzt zur Wirkung gelangenden, reflektierenden Ebenen, nämlich der Oberfläche der Platte und dem zweiten Zenkerschen Blättchen, bereits kleiner als die Halbwelle des Violett und darum kann durch sie keine Farbe mehr hervorgerufen werden. Falls also das dritte Zenkersche Blättchen nicht vollkommen scharf abgegrenzt ist und kein genügend großes Reflexionsvermögen besitzt, verschwindet die Farbe definitiv. In gewissen Fällen aber sind die dritte und auch die vierte Schicht ihrer Aufgabe noch gewachsen und stellen darum die ursprüngliche Farbe, wenn auch nur sehr dunkel und matt, wieder her. So erscheint die Farbe einer Apfelsine, nachdem sie durch Entfernung des ersten Blättchens verschwunden ist, durch Interferenz zwischen der zweiten und dritten Schicht bräunlich oder dunkelorange wieder (Betrachtung in der Benzolküvette!).

2. Die Richtigkeit meiner Auffassung konnte ich bestätigen, als ich das abgeriebene Gebiet bei jedem Farbenwechsel der Untersuchung unterwarf. Als Versuchsmaterial dienten feine Schnitte, die durch Zerhacken der Gelatine mit einem senkrecht gehaltenen Skalpell gewonnen waren. So zeigte sich z. B. an den Stellen, an denen die rote Farbe in Grün überging, daß das erste Zenkersche Blättchen nur dünner geworden war; das Auftreten des Blau fiel mit der fast vollkommenen Zerstörung dieses selben Blättchens zusammen, und das Wiederauftreten des Rot erfolgte, sobald die Abtragung — bei vollständiger Unversehrtheit der zweiten und dritten Lamelle — bis zum zweiten Knotenraum fortgeschritten war. Die Zerstörung des zweiten Blättchens schließlich war gleichbedeutend mit vollständiger Zerstörung der ursprünglichen Farbe.

3. Der Glanz der Farben ist, wie ich bereits gesagt habe, von der Dicke der Platte und damit auch von der Zahl der Zenkerschen Blättchen unabhängig. Bisweilen sieht man in ganz dünnen Platten von 4—5 μ recht glänzende Farben.

Die vorstehenden Daten und Ideen beziehen sich auf farbige Photographien natürlicher Objekte, bei denen es sich meist um Mischfarben handelt. Bei den Photochromien des Spektrums, Photographien mikroskopischer Präparate, kurz, immer dann, wenn eine reine oder fast reine Welle auf die Platte wirkt, sind die tiefen Blättchen oft fast ebenso

gut ausgebildet, wie die an der Oberfläche liegenden. In derartigen Fällen zerstört Abreiben der Platte die Farbe natürlich erst dann, wenn die vier oder fünf ersten Blättchen fortgenommen sind.

7. Analyse der durch übermäßige Verstärkung weiß gewordenen Platten.

Die obenstehenden Ergebnisse meiner Untersuchung des Weiß machen die Ursache einer Erscheinung, die an den gefärbten Teilen eines Bildes bei übermäßiger Verstärkung (im Sublimatbad mit darauffolgender Schwärzung mit Amidol-Sulfit) vor oder nach der Fixierung auftritt, leicht verständlich.



Fig. 7.

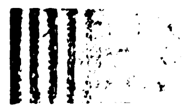


Fig. 8.



Fig. 9.

Ich hatte bereits darauf hingewiesen, daß bei der Verstärkung die Körner des Metallniederschlags größer werden, dadurch näher aneinander kommen und daß sich infolgedessen das Reflexionsvermögen der Zenkerschen Blättchen, besonders des ersten, das den Reagentien am leichtesten zugänglich ist, erhöht.

Solange die Körner der ersten Metallschicht eine gewisse Durchsichtigkeit bewahren (erste Verstärkung), ändert sich die Farbe nicht merklich, da ein Teil der einfallenden Strahlen das zweite Blättchen erreichen und von ihm rückwärts reflektiert werden kann. Verliert aber, wie es nach der zweiten Verstärkung gewöhnlich geschieht, das erste Blättchen seine Durchsichtigkeit fast ganz, so ist das Gleichgewicht in der Reflexionswirkung der beiden ersten Schichten gestört, da dann der an der ersten Schicht reflektierte Anteil beträchtlich vorwiegt. Infolgedessen nimmt die Farbe ein schmutzigweißes Aussehen an, und der Mangel an Transparenz wird um so größer, je dicker die Metallkörner der ersten Lamelle werden. Bei kräftiger Verstärkung verschwindet besonders an den stark belichteten Partien die Farbe vollkommen, und das Bild erscheint wie von einem milchigen Schleier bedeckt.

In Fig. 7, 8 und 9 läßt sich die Veränderung des Aussehens von Schnitten durch fast reines Grün vor und nach der Verstärkung erkennen. Vor der Verstärkung sind die Zenkerschen Streifen blaß und feinkörnig, und an der Oberfläche fehlen die metallischen Niederschläge gänzlich (Fig. 7). Daher kann das Licht den zweiten und dritten Streifen treffen und sich damit deren analytische und reflektierende Wirkung summieren. Anders aber liegen die Dinge in Fig. 9, die einen Schnitt durch dieselbe Farbe nach zweimaliger Verstärkung darstellt. Alle Schichten, besonders die erste, wirken wie ein Weiß erzeugender Spiegel, d. h. sie enthalten außerordentlich grobe Körner und haben einen großen Teil ihrer Durchsichtigkeit eingebüßt. Außerdem kann man beobachten, wie mit der Gelatine auch jede einzelne Schicht deutlich dicker geworden ist. Die

Grenzschicht endlich hat der Spiegelzone vollkommen weichen müssen.[26]) Fig. 8 zeigt dieselbe Farbe nach einmaliger Verstärkung.

Das praktische Ergebnis der Untersuchung überverstärkter Bilder führt zu folgender Regel: die Lippmannschen Photochromien sollen — zur richtigen Ausbildung des Weiß — einmal, dürfen aber nie zweimal verstärkt werden, weil sonst das erste Blättchen in eine undurchsichtige Spiegelschicht verwandelt wird und damit die Wirkungen chromatischer Interferenz, die durch die tieferen Schichten, besonders die zweite, ausgeübt werden können, unmöglich werden.

8. Analyse der überexponierten Platten.

Schon bei einfacher Betrachtung zeigt das überexponierte Bild glanzloses Weiß (Grau oder Rosa) und mehr oder minder reine, in allen Fällen aber harte, zu chromatischen Silhouetten gewordene Farben. Die mikrographische Analyse erklärt uns dieses Phänomen, das zu den häufigsten Mißgeschicken beim Lippmannschen Verfahren gehört, ohne Schwierigkeit.

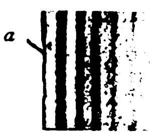


Fig. 10.



Fig. 11.

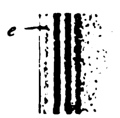


Fig. 12.

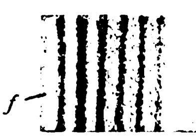


Fig. 13.

Die Zenkerschen Blättchen solcher Platten bestehen aus einem dünnen, gelblichen, außerordentlich blassen Niederschlage, der die Lichtstrahlen bis zu den tiefer liegenden, gewöhnlich in größerer Anzahl als in den richtig exponierten Proben vorhandenen Schichten passieren läßt. Außerdem sind die Knotenräume mehr oder minder stark beeinflußt; sie zeigen eine zarte, leicht graue Kornbildung, wodurch der Gegensatz zwischen Schichten und Zwischenräumen beträchtlich abgeschwächt wird (Fig. 13). Schließlich fehlt das erste Zenkersche Blättchen vollkommen oder ist doch zu einem blassen, unbestimmten Streifen reduziert (Fig. 12 und 13). Dieselbe Blässe findet sich, wenn auch weniger ausgesprochen, in der zweiten Zone. Das Phänomen beruht natürlich auf Ermüdung des Oberflächengebietes der lichtempfindlichen Schicht, das, zu stark solarisiert, nicht mehr zu dunkler Farbe reduziert werden kann.

Das Gebiet des Weiß zeigt in überexponierten Platten eine recht blasse und durchsichtige Spiegelschicht, die bei beträchtlicher Solarisation sogar vollständig fehlen kann. Ihre blassen, kleinen, gelblichen und fast unsichtbaren Körner besitzen nur geringes Reflexionsvermögen. Hinter der Spiegelschicht folgen verschiedene feine Streifen ohne Kontrast und ein ausgedehntes Gebiet unregelmäßiger und verhältnismäßig kräftiger Reduktion, das sich bis zum Glase auszudehnen pflegt.

9. Veränderung der Farben durch übermäßige Entwicklung oder Verstärkung.

Die geringste Überschreitung der Expositionsdauer führt, wie weiter unten dargelegt werden wird, Fälschung der Farben und Verlust des Weiß herbei. Eine Ausnahme bilden nur Rot und Orange, zwei Farben, die bei ihrer geringen photochemischen Wirksamkeit bei mäßiger Überexposition eher gewinnen als verlieren.

Der Farbenwert des Bildes wird aber auch bei zu kräftiger Entwicklung oder Verstärkung verändert, und zwar auch dann, wenn es sich um richtig oder sogar um zu wenig exponierte Platten handelt. Ist der Schaden nicht so groß, so wird der Fehler durch Montierung unter einem Glaskeil ausgeglichen, da die Gelatine unter dem Einfluß des Kanadabalsams etwas Wasser verliert und dadurch die Zenkerschen Blättchen näher aneinander gerückt werden. Überschreitet der Fehler aber gewisse Grenzen, so erweisen sich die Farben als so verfälscht, daß weder mäßig schräg einfallendes Licht, noch auch die Betrachtung in der Benzolküvette dem Bilde die natürliche Tönung wiedergibt.

Die mikrographische Analyse zeigt uns, daß derartige Farbenveränderungen auf Verdickung des ersten Zenkerschen Blättchens, das sich in diesem Falle bis zur Oberfläche der Gelatine erstreckt, zurückzuführen sind. Da durch die Verdickung die Wegdifferenz zwischen den an der Oberfläche und den im Innern der Platte reflektierten Strahlen vergrößert wird, so wird bei senkrechter oder fast senkrechter Beleuchtung nicht mehr dieselbe Welle, die das Zenkersche Blättchen erzeugt hat, sondern vielmehr eine Welle von größerer Länge dominieren.

Eine der unangenehmsten und häufigsten Zufälligkeiten beim Lippmannschen Verfahren ist der Übergang des Blau und Violett in Weiß. Diese Veränderung hat ihre Ursache nicht in einer Verengerung der Zwischenräume, sondern einzig und allein in zu geringer Durchsichtigkeit der Zenkerschen Blättchen, besonders des ersten, das in diesem Falle wie ein undurchsichtiger Schirm wirkt. Es ist also ganz unwesentlich, daß die Knotenräume und die tiefer liegenden Blättchen scharf abgegrenzt sind oder daß die oberste Zone unversehrt geblieben ist, die Wellen können überhaupt nicht ins Innere des Blättchens eindringen und darum auch keine Interferenzerscheinungen liefern. In den ohne Glaskeil und ohne Benzolküvette betrachteten Platten tritt dieser Fehler auch dann auf, wenn das Blau gut herausgekommen ist, weil die Grenzzone, die, wie leicht ersichtlich, um so mehr stört, je kürzer die Welle der betreffenden Farbe ist, einen schädlichen Einfluß ausübt.

Korrigiert die Küvette den Fehler nicht, so kann man, um die Platte durchsichtiger zu machen und dadurch dem Licht den Zutritt zu den tieferen Schichten zu ermöglichen, zu Abschwächern greifen. Für die Prophylaxe ist man auf leicht gelbliche Schirme angewiesen, die die zu energische Wirkung der kürzeren Spektralwellen abschwächen. Derartige Schirme sind von allen Forschern, besonders auch von Neu-

hauß und Lehmann mit gutem Erfolge benutzt worden. Ich gebrauche eine schwache Lösung von Anilingelb mit etwas Erythrosin in Collodium, mit der ich die Hinterseite der Glasplatte überziehe; so vermeide ich die Farbenfilter, die nicht nur ziemlich hoch im Preise stehen, sondern auch einen großen Teil des Lichts absorbieren und, auch wenn sie noch so gut ausgeführt sind, doch die Reinheit der Bilder beeinträchtigen.

10. Verfälschung der Farben durch Feuchtigkeit der Platten.

Obwohl durch andere Vorgänge als durch Überentwicklung bedingt, treten ähnliche Wirkungen von Verfälschung der Farben bei Benutzung zu trockner Platten bei feuchtem Wetter auf. Die richtig aufgenommenen und fixierten Zenkerschen Blättchen entfernen sich unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit beträchtlich voneinander, und es entsteht daraus der schon oft bemerkte Fehler, daß in dem in senkrechtem Lichte betrachteten Bilde die Farben nach der Seite der größeren Wellenlängen hin verschoben werden, so daß Grün zu Gelb und dieses zu Orange oder Rot usw. wird. Um diesen Fehler zu vermeiden, bringt man die Platte, bevor man sie in die Kassette legt, in hygrometrischer Hinsicht mit der Atmosphäre in Gleichgewicht. Ein ziemlich gefährliches Hilfsmittel bildet auch die Verkleinerung des Korns der Zenkerschen Blättchen mit Hilfe eines Abschwächers.[37])

Die umgekehrte Erscheinung tritt ein, wenn man die Platten aus der Luft in die Benzolküvette bringt oder im Prisma montiert. Die dadurch hervorgerufene Veränderung der Farbe geht in der Richtung zum brechbareren Teile des Spektrums vor sich und bewirkt bisweilen eine Verschiebung um etwas mehr als einen halben Ton, indem z. B. das Rot in Orangerot und Orange in Gelblich übergeht. Blau und Violett hingegen werden kaum modifiziert oder gewinnen eher an Kraft und Reinheit.

Diese wohlbekannte Erscheinung beruht meinem Erachten nach auf der Wasserabgabe der Gelatine an das Benzol oder den Kanadabalsam, wodurch natürlich die Entfernung zwischen den einzelnen Blättchen geringer wird. Um diesem Übelstande abzuhelfen, entwickelt man etwas stärker, damit die Farben zum Rot hin verschoben werden, oder noch besser, man erwärmt die Platten vor der Belichtung und kurz bevor man sie in die Quecksilberkassette legt, einige Minuten im Trockenschrank auf 30°.

11. Verfälschung des Farbtons an den dunkleren Partien der Platte.

Bei schwach belichteten Platten oder an Stellen, die den Schattenpartien eines farbigen Gegenstandes entsprechen, zeigt das Bild, anstatt die natürliche Tönung treu wiederzugeben, eine andre Farbe, und zwar ist sie im Gegensatz zu den an überbelichteten und überexponierten Platten beobachteten Erscheinungen in der Regel nach dem brechbareren Teil des Spektrums hin verschoben.

So zeigen die Schattenpartien eines Frauenkopfes bei Sonnenbeleuchtung an Stelle der rosigen oder bräunlichen grünliche oder grünlichgelbe Töne. Eine an den belichteten Stellen richtig wiedergegebene Apfelsine zeigt im Schatten reines Grün. (Fig. 16.)

Diese und andere Unvollkommenheiten der dunklen oder nur kurze Zeit exponierten Objekte lassen sich, wie aus meinen mikrographischen Untersuchungen hervorgeht, in der Hauptsache auf den Fixierprozeß (Wirkung des Cyanids oder Hyposulfits) zurückführen. In der Tat wurde, um bei dem Beispiel der Apfelsine zu bleiben, die Platte sowohl an den hellen wie an den dunklen Partien von der entsprechenden Strahlung, nur mit verschiedener Intensität, getroffen (Reflexe an benachbarten Gegenständen waren ausgeschlossen), aber an den stark belichteten Stellen entstanden dichte, zahlreiche Blättchen, während im Schatten diese Blättchen fein und blaß waren, manchmal sogar nur aus einer einzigen Reihe gelblicher Körnchen bestanden.

Die Ursache dieser schon von O. Cramer beobachteten Erscheinung ist die, daß durch das Fixieren um so mehr Bromsilber aus der Gelatine herausgelöst wird, je schwächer die Lichtwirkung gewesen ist und darum die dünnen Blättchen an den dunklen Partien beim Trocknen der Gelatine näher aneinander rücken, während sie an den hellbelichteten, an löslichem Bromid ärmeren Stellen ihre Entfernung kaum ändern. *Aus dieser Tatsache läßt sich die praktische Lehre ziehen, daß die Lippmannschen Platten nicht fixiert werden dürfen, weil das Verschwinden des Silberbromids eine allgemeine Verkleinerung der Knotenebenen und damit die Verfälschung der Farbe zur Folge hat.*

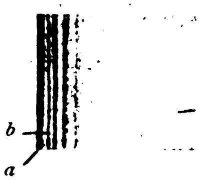


Fig. 14.



Fig. 15.

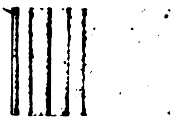


Fig. 16.



Fig. 17.

Meiner Ansicht nach verursacht vollständige Fixierung des Bildes auch dann, wenn alle andern Operationen, Exposition, Entwicklung, Verstärkung usw. gut vonstatten gegangen sind, bei senkrechter oder fast senkrechter Belichtung zum mindesten eine leichte Abweichung in der Richtung zum brechbareren Teile des Spektrums hin, ein Fehler, der sich nicht beseitigen läßt, da Montierung unter dem Glaskeil die Abweichung nur noch vergrößern würde. Und wenn dieser Fehler weniger häufig als der entgegengesetzte (zu große Entfernung der Knotenräume) beobachtet wird, so liegt dies an der kräftigen Verstärkung, die, wenn auch nicht an allen Stellen des Bildes, doch bis zu einem gewissen Grade die Verkleinerung des Zwischenraums zwischen den Zenkerschen Blättchen (hauptsächlich durch Verdickung des ersten Streifens) kompensiert.

Aus den Darlegungen an dieser und anderen Stellen der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß die am häufigsten anzutreffende Unvollkommenheit der nach dem Lippmannschen Verfahren hergestellten Photochromien auf der fast unvermeidlichen Veränderung der normalen Entfernungen zwischen den Zenkerschen Blättchen beruht, einer Veränderung, die durch den Mechanismus der photographischen Operationen bedingt ist. Unter gewissen Bedingungen (bei vollständiger Fixierung, zu kurzer Expositionsdauer, zu schwacher Entwicklung usw.) kommen die Schichten einander zu nahe und die Farben verschieben sich nach dem Blau hin. In andern, sehr viel häufigeren Fällen hingegen werden die Streifen dicker, die reflektierenden Oberflächen entfernen sich voneinander, und die Farben werden dadurch zum Rot hin verschoben.

12. Analyse der Bilder mit matten, erloschenen Farben.

Manche Emulsionen zeigen trotz großer Durchsichtigkeit die Neigung, die Farben nur matt und die weißen Töne überhaupt kaum wiederzugeben. Das Mikroskop zeigt bei der Untersuchung derartiger Platten, daß die Ursache dieser Erscheinung in zu geringem Kontrast zwischen den Zenkerschen Blättchen und den Knotenräumen zu suchen ist. Die Blättchen bilden sich zwar in genügender Anzahl, aber mit ihrer gelblichen oder hellgrünlich-grauen Farbe unterscheiden sie sich zu wenig von den ebenfalls mehr oder minder grauen Knotenräumen. Die das Weiß reproduzierende Spiegelzone ist sehr blaß und durchsichtig und besitzt kein Reflexionsvermögen.

Um diesem, leider sehr häufigen Mangel — in der Regel liefert jede dritte oder vierte Emulsion Bilder mit matten, erloschenen Farben, ohne daß der Grund dafür bekannt wäre — abzuhelfen, habe ich viele Versuche angestellt und mein Ziel schließlich auch durch Veränderung des Entwicklerbades erreicht. Das zur Erhöhung des Kontrastes zwischen den Blättchen und den Knotenräumen geeignete Bad enthält:

250 ccm Wasser
20 ccm einer 10%igen Bromkalilösung
1—1,5 ccm Ammoniak
15 ccm einer 1%igen Lösung von Pyrogallussäure,

und es gilt als allgemeine Regel: Reduktionserscheinungen treten in den *Knotenräumen* bei einem *Überschuß von Ammoniak* sehr schnell auf, während die Undurchsichtigkeit der *Zenkerschen Blättchen* durch einen *Überschuß von Bromid und Pyrogallussäure* erhöht wird; jedoch dürfen die Blättchen nicht so undurchsichtig sein, daß die verstärkende Wirkung der tieferliegenden Schichten verlorengeht.

13. Zenkersche Blättchen in den ohne Quecksilberspiegel exponierten Platten.

Die schon älteren Untersuchungen Krones und die neueren Forschungen Rothés haben die Möglichkeit gezeigt, mit Lippmannschen Platten Interferenzfarben ohne Anwendung des Quecksilberspiegels zu erhalten. Die so dargestellten Bilder haben nur schwachen Glanz

und erfordern überdies beträchtlich längere Exposition. Dies ist begreiflich, da die das Bild erzeugenden stehenden Wellen bei dem Zusammentreffen der einfallenden Strahlen mit den wenigen Wellen entstehen, die an der Grenze zwischen Gelatine und Luft reflektiert werden. Ich habe das interessante Experiment wiederholt und verhältnismäßig gute Aufnahmen kurzwelliger Strahlen (violett bis grün) erzielt; recht wenig zufriedenstellend hingegen war die Wiedergabe des Rot, Orange und Gelb. Die Betrachtung der Dünnschnitte zeigt in allen Fällen das Vorhandensein richtiger Zenkerscher Blättchen, die allerdings nur wenig zahlreich und voneinander durch nicht ganz niederschlagsfreie Knotenräume getrennt sind. Fig. 17 zeigt einen Schnitt durch ein blaues Bild. Die Zenkerschen Linien, nur drei oder vier an der Zahl, bestehen aus äußerst feinen Körnern. Am dunkelsten und am besten gezeichnet ist der zweite Streifen. In der Grenzzone findet sich kein Niederschlag, und damit wird bewiesen, daß ebenso wie bei den mit Quecksilberspiegel exponierten Platten die Oberfläche der Gelatine mit der ersten Knotenebene identisch ist.

Auch das Weiß dieser Aufnahme stimmt mit dem durch die Lippmannsche Methode erhaltenen überein: auf eine dichte, dünne Spiegelzone folgen einige feine Streifen, die weiterhin in einen unregelmäßigen grauen Niederschlag übergehen.

Ergebnisse.

Aus meinen langen und umfassenden Untersuchungen über die Struktur der Lippmannschen Bilder ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Wie schon Neuhauß erkannt hat, werden die Spektralfarben in den Lippmannschen Bildern durch eine Reihe von Metallschichten erzeugt, die durch farblose Knotenräume voneinander getrennt sind. Diese Schichten nehmen ein Drittel oder die Hälfte von der Dicke der Gelatine ein. In der Nähe der freien Oberfläche sind sie scharf gezeichnet und deutlich voneinander getrennt, je tiefer sie aber liegen, um so unbestimmter und diffuser sind sie.

2. Zwischen dem ersten Zenkerschen Blättchen und der Oberfläche findet sich zuweilen eine klare Zone, die dem ersten Knotenraume entspricht. Häufig aber schrumpft sie infolge Verstärkung der Platte stark zusammen oder verschwindet sogar vollkommen.

3. Die Farben der natürlichen Objekte liefern Bilder, deren Struktur im großen und ganzen mit derjenigen der Spektralfarben zusammenfällt.

4. Die Entstehung des Weiß beruht auf Bildung einer dichten, mit großem Reflexionsvermögen begabten, d. h. durch einen undurchsichtigen, dunklen, zusammengedrängten Niederschlag gebildeten metallischen Lamelle (Spiegelzone) in der obersten Gelatineschicht. Dann folgen einige feine, nahe aneinander liegende Streifen, die wahrscheinlich den kürzesten Wellen des sichtbaren Spektrums entsprechen.

5. Die mit Weiß gemischten Farben zeigen neben den ihnen eigentümlichen Schichten eine dünne, von Metallniederschlägen erfüllte Oberflächenschicht (Spiegelzone).

6. In gewissen Fällen zeigen die mit Weiß gemischten Farben zwei Arten Zenkerscher Blättchen: große, weit voneinander entfernte, den langen Wellen (der herrschenden Farbe) angehörige Streifen, und eine oder zwei feine, blasse, kleineren Wellenlängen entsprechende Schichten.

7. Das Interferenzphänomen, durch das die Farben in den Lippmannschen Bildern erzeugt werden, läßt sich in der Hauptsache auf das Zusammentreffen der am ersten mit den am zweiten Zenkerschen Blättchen reflektierten Strahlen zurückführen. Die übrigen Lamellen wirken nur schwach, gewissermaßen verstärkend. Eine Ausnahme bilden die Kopien reiner Spektralfarben, bei deren Entstehung, falls der metallische Niederschlag in den ersten Schichten klar durchsichtig ist, auch die tiefer liegenden Zonen mitwirken können.

8. Die gute Wiedergabe der Farben ist hauptsächlich durch die korrekte Begrenzung und vollkommene Durchlässigkeit der obersten Blättchen, sowie durch den normalen Wert der Knotenräume bedingt. Alle Ursachen, die (wie zu lange Exposition, zu energische Entwicklung, unrichtig getroffene Verstärkung usw.) das Gleichgewicht der beiden ersten Schichten hinsichtlich ihrer Intensität und Dicke oder (wie Fixierung, Luftfeuchtigkeit usw.) die Größe der Knotenräume störend beeinflussen, verändern die natürlichen Farben und rufen falsche Tönungen hervor. Daraus ergibt sich, daß die großen Schwierigkeiten der Lippmannschen Methode in folgendem bestehen: *a.* In der Platte muß die von dem farbigen Licht während der Exposition geschaffene Entfernung der einzelnen Blättchen trotz der zusammenziehenden Wirkung des Fixierprozesses und der ausdehnenden Wirkung der Verstärkung streng erhalten bleiben. *b.* Zu geringe Transparenz und zu große Dicke des ersten Zenkerschen Blättchens muß, obwohl eine gewisse Undurchsichtigkeit zur richtigen Wiedergabe der hellen Töne unerläßlich ist, vermieden werden. Durch geschicktes, sauberes Arbeiten diese beiden einander entgegengesetzten Bedingungen zu vereinen, das ist die Aufgabe, die die Freunde der Interferenzmethode erfüllen müssen.

Erklärung der Figuren.

Fig. 1. Schnitt durch reines oder fast reines Rot. Quellung in Wasser und Untersuchung mit dem Zeißschen Apochromatobjektiv 1, 40, 2 mm. Zentrales, weißes Licht, *a*: Grenzzone, *b*: erstes Zenkersches Blättchen, *c*: zweiter Knotenraum, *d*: tieferliegende Zenkersche Blättchen mit unbestimmter Begrenzung, *e*: nicht geschichtetes Gebiet.

Fig. 2. Schnitt durch ein blaues Gebiet (in der Reproduktion erscheinen die tieferliegenden Streifen schlecht gezeichnet und übertrieben). Gleiche Untersuchungsbedingungen wie bei Fig. 1.

Fig. 3. Schnitt durch das Rot in trockner, d. h. in Wasser nicht gequollener Gelatine. Untersuchung in Kanadabalsam. Zentrales, monochromatisches Licht.

Fig. 4. Schnitt durch grünliches Gelb. Dieselben Bedingungen wie in Fig. 3, d. h. trockne Gelatine und Untersuchung in Kanadabalsam. Obj. 1, 40'. Die Grenzzone und die Körnungen der einzelnen Schichten sind nicht zu erkennen.

Fig. 5. Schnitt durch reines, glänzendes Weiß. Gequollene Gelatine. *a*: undurchsichtige Spiegelschicht, *b*: die unter der Spiegelschicht liegenden feinen Streifen.

Fig. 6. Schnitt durch gelbliches Weiß. *a*: Spiegelzone, *c*: feiner Streifen, *d*: dem Gelb entsprechende Schichten.

Fig. 7, 8, 9. Einfluß der Verstärkung auf die Farbe.

Fig. 7 zeigt die nicht verstärkte Farbe (die Streifen erscheinen in der Reproduktion zu dunkel).

Fig. 8, dieselbe Farbe nach einmaliger Verstärkung im Sublimatbad.

Fig. 9 nach zweimaliger Verstärkung.

Man beachte, wie das in Fig. 7 kaum sichtbare Korn dick und dunkel wird in Fig. 9.

Fig. 10. Rot. Die Dicke des ersten Zenkerschen Blättchens wurde durch Abreiben verringert, so daß jetzt blaue und grüne Streifen auftreten.

Fig. 11. Schnitt durch helles Grün, das durch Überexponierung und Überentwicklung weiß geworden ist; *b*: Spiegelzone, *c*: feiner, dem Weiß angehöriger Streifen; die andern Lamellen entsprechen dem Grün.

Fig. 12. Schnitt durch überexponiertes Blau. Man beachte die Blässe des ersten Zenkerschen Blättchens *e* und die Abwesenheit der Spiegelzone.

Fig. 13. Schnitt durch überexponiertes Orange. Der erste Zenkersche Streifen *f* fehlt und auch der zweite ist noch ziemlich blaß.

Fig. 14. Schnitt durch helles, mit Weiß gemischtes Blau. *a*: Spiegelzone, *b*: feiner sekundärer Streifen.

Fig. 15. Schnitt durch helles (Zitronen-)Gelb. Der erste Zenkersche Streifen stellt die Übergangsphase zur Spiegelzone dar.

Fig. 16. Schnitt durch unterexponiertes und überentwickeltes Grün, das den Schattenpartien einer Apfelsine entspricht. Man beachte die Feinheit und Durchsichtigkeit der Zenkerschen Blättchen (die in der Reproduktion stark übertrieben gezeichnet sind).

Fig. 17. Schnitt durch die dem Blau entsprechenden Zenkerschen Streifen in einer ohne Quecksilberspiegel exponierten Platte.

Anmerkungen.

1) Zenker, Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868. Neu herausgegeben von B. Schwalbe. Braunschweig 1900.

2) Wied. Ann. **40.** 1890.

3) Das Objektiv 1, 60 mit Monobromnaphthalin-Immersion läßt sich in unserm Falle nicht anwenden, da man die Zenkerschen Blättchen in diese Flüssigkeit nicht direkt einbetten darf.

4) Neuhauß, Wied. Ann. **65.** 1898.

5) Als ich dies schrieb, Juni 1906, wußte ich nicht, daß schon im Jahre 1905 Dr. Lehmann in München die Lippmannschen Bilder ebenfalls analysiert und

sogar einige interessante Mikrophotographien von Dünnschnitten belichteter Platten aufgenommen hatte. Auf Lehmanns Theorie über die Entstehung des Weiß werde ich weiterhin zurückkommen. Vgl. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer, Physik. Zeitschr. 6. Nr. 17. 1905. Derselbe: Zum Problem der Mischfarbenphotographien mittels stehender Lichtwellen. Diese Zeitschr. III. 1905. Heft 4.

6) Senior, Photography. London. Nr. 650. 3. Januar 1902.

7) Neuhauß, Neue Untersuchungen über Lippmanns Farbenverfahren. Phot. Rundschau. 1900. Heft 2 u. 3. Februar, März.

8) Man braucht die von Senior gegebene Photographie des spektralen Rots nur zu betrachten, um zu sehen, daß ihm wahrscheinlich infolge Verwendung schrägen Lichts und enger Diaphragmen ein Versehen untergelaufen ist. Außerdem sind in diesen Photographien der erste und letzte Streifen außerordentlich dick, was der Wirklichkeit nicht entspricht, und die Abstufung in der Intensität der Reduktion vom ersten Zenkerschen Blättchen ab, die sowohl Neuhauß als auch ich selbst bemerkt haben, fehlt vollständig.

9) Neuhauß, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. Halle 1898.

10) Infolge dieser Ausdehnung des Vehikels sind die dem Rot entsprechenden Zenkerschen Blättchen schon bei 150facher Vergrößerung sichtbar. Sowohl Streifen wie Metallkorn lassen sich sehr bequem mit dem Zeißschen Objektiv 1, 30 bei weißem Licht ohne Diaphragma und mit zentraler Beleuchtung studieren.

11) Ich spreche hier von der Dimension des Kornes der durchsichtigen Emulsionen, d. h. jener, welche alle Farben, auch Blau und Violett, vollkommen registrieren. Das Korn derjenigen Emulsionen, die nur die langwelligen Strahlen, Rot und Gelb, wiedergeben, ist natürlich größer.

Die von mir mit fast gleichbleibendem Erfolge gebrauchten Emulsionen haben — in Übereinstimmung mit denjenigen von Lippmann und Neuhauß — folgende Zusammensetzung:

Gelatine von Lautenschlaeger, Berlin	$4^1/_2$
Destilliertes Wasser	100
Bromkalium	0,55.

Nachdem die Gelatine aufgelöst ist, fügt man das Bromid hinzu, und ist die Temperatur auf 30—32° gesunken, so gibt man die folgenden Sensibilisatoren zu der Lösung:

Gesättigte alkoholische Lösung von Glyzinrot .	8	ccm
Cyaninlösung (1 : 500)	5	„
Erythrosinlösung (1 : 500)	2	„

Dann wartet man, bis die Temperatur der Flüssigkeit weiter auf 26—28° gesunken ist, und gibt endlich im Dunkeln 0,75 Gewichtsteile reinen kristallisierten Silbernitrats (Marke Merck), das kurz vorher staubfein zerrieben ist, hinzu.

Ohne das Fläschchen zu schütteln, rührt man ganz langsam und ununterbrochen die Flüssigkeit während der Umsetzung mit einem Glasstabe um. Nach 5 Minuten ist die Emulsion fertig und kann auf Platten gegossen werden, die schließlich nach dem Rat von Lumière mit Alkohol behandelt und gewaschen werden.

Eine lange Erfahrung auf diesem Gebiete — zurzeit arbeite ich mit der 165. Emulsion — hat mich davon überzeugt, daß alle von den verschiedenen Autoren

als unerläßlich für guten Erfolg angeführten Bedingungen (Verhältnis von Bromid zu Nitrat, langes Auswaschen der Platten, Dünne der Schichten, Trockentemperatur) nur einen sehr relativen Wert haben; jedoch gibt es einen Umstand, dem man die verdiente Wichtigkeit bisher nicht gegeben zu haben scheint, und der doch *absolut entscheidend* für die Gewinnung vollkommen klar durchsichtiger Emulsionen, die allein ganz reines Weiß geben, ist: das ganz langsame und leise Umrühren der Flüssigkeit in dem kritischen Moment der Umsetzung, wobei kein Schaum entstehen, noch die Luft in die Lösung eindringen darf. Meiner Meinung nach hängt die Dimension des Korns, ein äußerst wichtiger Punkt in der Lippmannschen Photochromie, fast ausschließlich von den *physikalischen Bedingungen* (besonders von dem Umrühren und der Temperatur) ab.

Neue Untersuchungen, die ich im laufenden Jahre 1907 in der Absicht, Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit zu erhalten, unternommen habe, haben mich zur Herstellung zweier Emulsionstypen geführt, einer „langsamen", welche glänzende Farben und leuchtendes Weiß liefert und einer „schnellen", welche zwar auch gute Farben, aber weniger glänzendes und reines Weiß gibt.

Die langsame Emulsion erhält man nach dem angegebenen Verfahren, d. h. bei niedriger Temperatur und langsamem Rühren der Gelatine während der Umsetzung, die schnelle Emulsion unter starkem Schütteln und bei einer Temperatur von 40°. Nimmt man statt des kristallisierten geschmolzenes Silbernitrat, so ist die Geschwindigkeit größer, ebenso wenn man zu der Gelatine vor Hinzufügung des Nitrats einen Tropfen Ammoniak gibt.

Jede Plattenart hat ihre besonderen Eigenschaften. Die schnellen Platten sind wenig empfindlich gegen ultraviolette Strahlen und sehr empfindlich gegen Farben großer Wellenlängen und leisten ausgezeichnete Dienste bei der Aufnahme von Objekten, die wenig Weiß und Grau enthalten. Hingegen sind die langsamen unerläßlich zur Reproduktion von Gegenständen, in denen Weiß und die hellen Farben vorwiegen; sie werden von den ultravioletten und den andern kurzwelligen Strahlen des Weiß beeinflußt, was sie zur Erzeugung der Spiegelschicht an der Oberfläche der Gelatine, die, wie wir weiterhin sehen werden, die Grundbedingung für die Entstehung von reinem Weiß ist, besonders geeignet macht. Überdies ist bei ihnen der Metallniederschlag sehr durchsichtig und von hellgelber Farbe. Immer aber, wenn es sich darum handelt, eine glänzende Photochromie zum Zwecke der Projektion zu erhalten, wie z. B. von Landschaften, Statuen, Gemälden usw., und große Geschwindigkeit nicht erforderlich ist, wird man die langsam wirkende vorziehen, die allein bei nur einer Verstärkung ganz reines Weiß, z. B. Wolken, weiße Blumen, Papier usw. aufzunehmen imstande ist. Das Verhältnis der Empfindlichkeit zwischen den wenig und den stark geschüttelten Emulsionen beträgt 1 zu $2^1/_2$ oder 3. Ich benutze gegenwärtig mit gutem Erfolge zu mikrographischen Aufnahmen mehrfarbiger Präparate (Injektionen, mit mehreren Farben gefärbte Schnitte) die schnellen Emulsionen.

12) Vgl. die Abhandlung über die Polychromie mikroskopischer Metallkörnchen, diese Zeitschrift V. 1907. S. 137.

13) Diese von Lüppo-Cramer bereits beobachtete und von Neuhauß 1903 wieder erwähnte Eigentümlichkeit kann dazu benutzt werden, die unnütze Operation des Fixierens zu vermeiden und damit eine Verkleinerung der Knotenräume zu verhindern. Auch Lehmann hat die Platte nicht fixiert; s. Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie. Freiburg i. B. 1906.

14) In einer Mikrophotographie des Rot, die ich der Liebenswürdigkeit des

Herrn Dr. Neuhauß verdanke, dessen schöne Photochromien ich vor kurzem bei einer Reise durch Berlin zu sehen Gelegenheit gehabt habe, ist die Grenzzone schon deutlich zu erkennen.

15) Diese Tatsache steht mit der Meinung Rothés in Widerspruch, der die Entstehung der Lippmannschen Farben der Reflexion des Lichts an einer nach seiner Ansicht zwischen der Platte und dem Quecksilber stets vorhandenen Luftschicht zuschreibt. (Comptes rendus. **139.** 1904. 565—567.) Wäre der Sachverhalt tatsächlich so, d. h. fände die Reflexion der einfallenden Wellen an einer Substanz mit geringerem Brechungsindex als dem der Gelatine statt, so müßten wir an der Oberfläche der Gelatine statt einer Knotenebene einen Wellenbauch, ein Maximum, finden. Dies ist aber in den richtig exponierten, nicht verstärkten Platten nie der Fall.

16) Wenn in den langsamen Emulsionen die Spiegelschicht leichter entsteht, so hat das seinen Grund darin, daß diese Platten, wie bereits bemerkt wurde, für die brechbarsten Wellen des Spektrums besonders empfindlich sind.

17) Dies ungleiche Verhalten der Platte gegen Grün, Rot oder Orange findet sich leider sehr häufig und tritt auch in Emulsionen auf, die mit denselben Mengen von Erythrosinrot, Cyanin und Glyzinrot versetzt sind. Darum wird das Weiß bisweilen nicht rein, sondern mit rötlichen oder gelblichen Tönen gemischt wiedergegeben.

18) Bei Anstellung des Experiments muß man die Platte von Zeit zu Zeit in einer Benzolküvette untersuchen.

19) Daß unter Umständen eine dritte Schicht wirksam sein kann, zeigt das Wiederauftreten des Gelb oder Orange, nachdem durch Schaben die rötlichweißen oder hellorangen Töne gewisser Mischfarben entfernt sind.

20) H. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer, Physik. Zeitschr. **6.** 1905. Nr. 17. Derselbe: Zum Problem der Mischfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen. Diese Zeitschr. **III.** 1905. Heft 4.

21) Drudes Ann. **15.** 1904.

22) Drudes Ann. **20.** 1906.

23) In der Tat gibt Lehmann in seinem neu erschienenen Buche: Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie, Freiburg i. B. 1906, an, daß er die Bilder nie verstärkt.

24) Die Versuche, die ich kürzlich mit den nach Lehmanns Anweisungen hergestellten Platten und unter Benutzung des von diesem selben Forscher angegebenen Kompensationsschirmes angestellt habe, haben mir hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Farbenwiedergabe ausgezeichnete Resultate geliefert. Hingegen sind alle meine Bemühungen, gutes Weiß zu erhalten, vergeblich gewesen. Ferner zeigen die Platten etwas matte Farben, so daß ich sie bei meinen letzten Arbeiten nicht habe benutzen können. Wenn es darauf ankommt, wie Spiegel glänzende (z. B. für Projektionszwecke bestimmte) Photochromien zu erhalten, haben sich meine langsamen Emulsionen als sehr zweckmäßig erwiesen.

25) Um einen dunklen Hintergrund zu haben, firnißt man die Rückseite der Platte gewöhnlich mit einer schwarzen Farbe. Ich ziehe es vor, diesen Hintergrund in der Gelatine selbst zu schaffen und benutze dazu ein Verfahren, welches im ersten Augenblicke sehr gewagt erscheint, aber doch ganz unschädlich ist. Ich exponiere nämlich die entwickelte und verstärkte (aber natürlich nicht fixierte) Platte im diffusen Lichte und entwickle dann in einem Amidolbad, d. h. in derselben

Flüssigkeit, die vorher zur Verstärkung benutzt wurde. Die Exposition geschieht von der Rückseite der Glasplatte her und dauert einige Sekunden. Dadurch wird hinter dem Lippmannschen Bilde durch Reduktion des vorher noch nicht belichteten Bromsilbers ein dunkler Hintergrund geschaffen, von dem sich die Farben recht gut abheben.

Der Entwickler verändert nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, die Farbtöne, weil die tiefer liegenden Zenkerschen Blättchen die Oberflächengebiete, die in letzter Linie die Interferenz bewirken, vor der Einwirkung des Lichts bewahren. Die Partikelchen des neu erzeugten Silberniederschlags haben eine schwarzblaue Farbe an Stelle des Braungelb der ursprünglichen Platte. Natürlich darf dieses Verfahren auf sehr dünne Platten nicht angewendet werden, da sonst die Gefahr einer Verdunklung der Farben vorliegt.

26) Das folgende Experiment bestätigt die Ergebnisse der mikrographischen Analyse: Reibt man die durch Verstärkung weiß gewordene Stelle eines gefärbten Bildes schwach, so verschwindet der milchige Schleier und die ursprüngliche Farbe kehrt, wenn auch etwas verändert, wieder.

27) Die Abschwächer, und zwar besonders verdünntes Cyankali, stellen bei sehr vorsichtiger Anwendung die Farbe der überentwickelten oder unter dem Einflusse der Feuchtigkeit gequollenen Platten wieder richtig. Aber dadurch leidet nicht nur das Weiß schweren Schaden, sondern nach einiger Zeit bleicht auch das Korn außerordentlich stark aus und das Bild wird immer schlechter. Darum habe ich auf die Benutzung von Abschwächern definitiv verzichtet. Nur ein einziges Mal habe ich mich ihrer bedient, aber nur zu lokaler Wirkung, um nämlich die Farbe an der Stelle des Blau und Violett zu restaurieren. Diese Retusche wird an der nassen Platte mit einem feinen, in schwache Cyankalilösung getauchten Pinsel ausgeführt.

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Über die Verbindungen der entwickelnden Basen mit schwefliger Säure bei ihrer Verwendung als Entwickler.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die bis jetzt in der Photographie benutzten basischen Entwickler werden meistens als Salze (Chlorhydrate oder Sulfate) verwendet.

Die Verwendung der Basen hat gegenüber der Verwendung der Salze den Vorteil, die Bildung von Chloriden oder Sulfaten zu vermeiden, die bei dem Zusatz eines Alkalis entstehen, das für die Funktion als Entwickler erforderlich ist. Die Chloride und Sulfate, die sich so in erheblicher Menge in den Lösungen befinden, verringern die entwickelnde Kraft stark.

Die entwickelnden Substanzen werden nun deshalb so selten als Basen verwendet, weil sie sich sehr leicht an der Luft verändern.

Wir haben uns bestrebt, diesen Übelstand zu beseitigen, indem wir versucht haben, beständige Verbindungen dieser Basen mit schwefliger Säure darzustellen.

Diese Säure verbindet sich in dem Entwicklungsbade mit dem Alkali und bildet Sulfit, das bekanntlich in allen Entwicklern enthalten ist. Wir konnten Verbindungen mit schwefliger Säure erhalten von folgenden entwickelnden Basen: Paramidophenol, Paraphenylendiamin und Methylparamidophenol.

Wir haben diese Verbindungen dargestellt einerseits durch Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure auf die freien Basen, die in heifsem Wasser (80°) suspendiert waren, andererseits durch Erkalten- und Kristallisieren lassen von heifsen Lösungen dieser Basen in dem flüssigen Bisulfit des Handels von 40 %.

In gewissen Fällen, z. B. beim Methylparamidophenol, kann man die Verbindung darstellen, indem man ein Salz des Methylparamidophenols (Sulfat) mit einer Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat, der etwa $^1/_4$ ihres Volums Bisulfitlauge zugefügt ist, auf etwa 80° erhitzt.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Verbindungen sind folgende:

Verbindung der schwefligen Säure mit Paramidophenol.

Farblose Kristalle mit einem schwachen Geruch nach schwefliger Säure, die sich bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht bräunen, wie das Paramidophenol. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (0,5 % bei 15°), leichter löslich in der Hitze. Diese Kristalle lösen sich leicht in einer heifsen Lösung von schwefliger Säure, und setzen sich daraus beim Erkalten in weifsen Blättchen wieder ab, die bei 184° (Schmelzpunkt des Paramidophenols) unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure schmelzen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure (als Schwefelsäure nach der Oxydation mit Bromwasser) gab uns folgende Resultate:

% H_2SO_4 gefunden	berechnet für $2\left\{C_6H_4<{OH \atop NH_2}\right\}SO_2$.
8	24

Es handelt sich hier also um kein Sulfit des Paramidophenols, sondern zweifellos um ein Additionsprodukt genau entsprechend der Formel:

$$10\left\{C_6H_4<{OH \atop NH_2}\right\}+H_2SO_3.$$

Verbindung des Methylparamidophenols mit schwefliger Säure.

Das Methylparamidophenol (dessen Sulfat unter dem Namen Metol bekannt ist) bindet die schweflige Säure leichter als das Paramidophenol.

Die erhaltene Verbindung ist beständig und zeigt keinen Geruch nach schwefliger Säure, wie die aus Paramidophenol erhaltene. Ferner ist sie ziemlich löslich in kaltem Wasser (3—5 % bei 15°), wodurch es möglich ist, sie direkt als Entwickler in Gegenwart von Natriumsulfit zu benutzen, ohne genötigt zu sein, sie in einem Alkali zu lösen.

Sie erscheint in der Form kleiner, farbloser Kristalle, die sich an der Luft nicht verändern, und bei derselben Temperatur schmelzen wie das Methylparamidophenol, das ist bei 87°, indem sie reichlich schweflige Säure entwickeln.

Man kann sie leicht umkristallisieren aus einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung, der etwa $^1/_3$ ihres Volums Natriumsulfit in gesättigter Lösung zugefügt ist.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in Form von Schwefelsäure gab uns folgende Resultate:

% H_2SO_4 gefunden	berechnet für $2\left\{C_6H_4<{OH \atop NH_2(CH_3)}\right\}SO_2$.
12,98	29,87

Man hat es also nicht mit einem Sulfit zu tun, sondern zweifellos, wie bei dem Paramidophenol, mit einem Additionsprodukt, das nahezu folgender Formel entspricht:

$$6\left\{C_6H_4<{OH \atop NH(CH_3)}\right\}+H_2SO_3.$$

Um die Luftbeständigkeit dieses Körpers zu studieren, haben wir darin die schweflige Säure in verschiedenen Zeitabständen bestimmt, indem wir ihn in halbvollen, leicht verkorkten Flaschen aufbewahrten.

Nachstehend die Resultate dieser Bestimmungen:

H_2SO_4	anfänglicher Gehalt . . .	12,98 %
	nach 2 Tagen	12,6 %
	„ 6 Tagen	12,5 %
	„ $1^1/_2$ Monaten . . .	11,5 %
	„ 3 Monaten . . .	11,5 %

Diese Resultate beweisen, daß diese Verbindung verhältnismäßig

haltbar ist, und daß sie praktisch ohne besondere Vorsicht benutzt werden kann.

Verbindung des Paraphenylendiamins mit schwefliger Säure.

Wir haben gleicherweise mit Paraphenylendiamin und schwefliger Säure eine Verbindung in farblosen kleinen Kristallen erhalten, die einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure besitzen, sehr löslich in kaltem Wasser (19,5 % bei 15°) und luftbeständig sind. Sie schmelzen bei 137° (das Paraphenylendiamin schmilzt bei 147°), indem sie eine große Menge gasförmiger schwefliger Säure entwickeln.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in dieser Verbindung hat uns folgende Resultate ergeben:

% H_2SO_4 gefunden	berechnet für $C_6H_4<{NH_2 \atop NH_2}>SO_2$.
9,28	49,5

Dieser Gehalt an schwefliger Säure entspricht einem Additionsprodukt von folgender Formel:

$$9\left\{C_6H_4<{NH_2 \atop NH_2}\right\}+H_2SO_3.$$

Entwickelnde Eigenschaften.

Die von uns beschriebenen Verbindungen haben ähnliche entwickelnde Eigenschaften wie die freien Basen, von denen sie abstammen. Die Löslichkeit der aus Methylparamidophenol erhaltenen Verbindung gestattet es, mit dieser Substanz durch einfachen Zusatz von Natriumsulfit Entwicklerlösungen herzustellen. Das Gesamtresultat ist, daß Paramidophenol, Methylparamidophenol und Paraphenylendiamin mit schwefliger Säure Additionsprodukte geben können.

Diese Verbindungen, die sich bei der Entwicklung verhalten wie die Basen, von denen sie abstammen, sind praktisch haltbar genug, um sie leicht ohne erhebliche Veränderung im festen Zustande aufbewahren zu können, was man mit den Basen bisher nicht konnte.[1])

1) Die Anwendung dieser Substanzen in der Photographie ist unter Patentschutz gestellt.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft. 8

Die Emissionsspektren des Selens.

Von Josef Messerschmitt.

Mit 1 Tafel und 1 Figur.

§ 1. *Historischer Rückblick.* Die ältesten Untersuchungen des Selenlinienspektrums sind von Plücker und Hittorf[1]) ausgeführt. Sie erhielten es bei starken Entladungen in einer Geißlerschen Röhre, in welcher sie Selen erhitzten; ihrer Abhandlung ist eine Zeichnung beigegeben. Die gleiche Methode zur Erzeugung des Linienspektrums benutzten später Salet[2]) und Ciamician.[3]) Ditte[4]) beobachtete ein Linienspektrum, wenn er den kondensierten Funken eines Induktoriums in Chlorselendämpfen überspringen ließ. A. de Gramont[5]) schmolz etwas Selen auf Platindrähte auf und fand im überspringenden Funken im wesentlichen das Saletsche Spektrum wieder. In der gleichen Weise ging Berndt[6]) vor, der seine Beobachtungen bis 2330 Å ausdehnte und bei einem Fehler von höchstens 0,5 Å im sichtbaren Teil, 0,2 Å im Ultravioletten, die bisher genauesten Wellenlängen gibt. Eine Photographie des Geißlerrohrspektrums mit mittlerer Dispersion veröffentlichten Hagenbach und Konen.[7]) Die Hauptlinien finden sich in allen diesen Spektren übereinstimmend.

Ein zum Teil negatives Resultat hatten die Versuche von Exner und Haschek,[8]) die bei Anwendung eines Hochspannungstransformators im Funken wohl einen kontinuierlichen Grund, aber keine Linien erhielten. Auch im Bogen treten unterhalb 4700 Å nach denselben Beobachtern[9]) keine Linien auf.

Ein vollständig neues Linienspektrum, das „Serienspektrum“ des Selens, fanden Runge und Paschen,[10]) indem sie bei starken elektrischen Entladungen Selensäure in einer Vakuumröhre zum Verdampfen brachten.

Über das Bandenspektrum liegen bis jetzt nur Okularbeobachtungen vor. Böttger[11]) erhielt es bei Verbrennen von Selen

in der Bunsenflamme, ebenso Werther.[12]) Mitscherlich[13]) und Mulder[14]) mischten Selendampf brennendem Leuchtgas oder Wasserstoff bei und fanden ähnlich wie die vorhergehenden Forscher ein Spektrum „bestehend aus einer fast unzählbaren Menge von Linien, die in fast gleichen Entfernungen voneinander stehen" (so Mulder). Im Geißlerrohr beobachteten Plücker und Hittorf[15]) bei schwachen Entladungen ein Bandenspektrum. Genauere Angaben über Flammen- und Geißlerrohrbandenspektrum rühren erst von Salet[16]) her, der die beiden Spektren im wesentlichen identisch fand. Er machte auch auf die gleichzeitig mit dem Bandenspektrum in der Geißlerröhre auftretenden Linien aufmerksam, die er anfangs dem Selen, später dem Quecksilber zuschreibt. Nach Salet erhält man das Bandenspektrum auch, wenn man Selen in Luft verbrennt. Da die Banden relativ nur schwach hervortreten, glauben Werther und Salet ein gleichzeitig leuchtendes kontinuierliches Spektrum annehmen zu müssen.

§ 2. *Material und spektroskopische Hilfsmittel.* Zu sämtlichen Versuchen wurde käufliches amorphes Selen, das der Merkschen Fabrik in Darmstadt entstammte, verwandt.

Zur photographischen Aufnahme der Spektren standen mir zwei Rowlandsche Konkavgitter mit je 16000 Linien pro inch und Krümmungsradien von 1 bzw. 6,6 m zur Verfügung. Das kleinere Gitter ist für das Gebiet von den *D*-Linien bis etwa 2300 Å fest montiert. Man erhält damit Aufnahmen, bei welchen auf 1 mm ungefähr 17 Å kommen. Da der kleine Krümmungsradius die Verwendung von Glasplatten unmöglich machte, wurden Films mit Schleußners orthochromatischer Emulsion benutzt. Die Lichtquelle wurde mit Hilfe einer Quarz- oder Glaslinse auf den Spalt projiziert.

§ 3. *Die Vakuumröhre und ihre Behandlung.* Zur Untersuchung der im Geißlerrohr auftretenden Spektren erwiesen sich Röhren von der in Figur 1 angegebenen Form am zweckmäßigsten; der Ansatz bei *a* — senkrecht zur Ebene der Zeichnung — diente zum Füllen, *b* führte zu einer Töpler-Hagenschen Luftpumpe, deren Schliffe mit Fett gedichtet wurden. Um auch den äußersten ultravioletten Teil aufnehmen zu können, verwandte ich Röhren, die in der Verlängerung der Kapillare ein $2^1/_2$ cm weites und 15—20 cm langes Ansatzrohr trugen, dessen Verschluß eine mit Siegellack angekittete Quarzplatte bildete. Platinelektroden erwiesen sich, besonders wenn das Bandenspektrum erzeugt werden sollte, vorteilhafter als Aluminiumelektroden.

Die Röhre blieb dauernd mit der Luftpumpe in Verbindung, um verunreinigende Gase, die sich trotz vorhergehender gründlicher Erhitzung des Selens immer wieder daraus entwickelten, beseitigen zu können. Die damit gegebene Vergrößerung des evakuierten Raumes gestattete zugleich ein leichteres Arbeiten bei niedrigerem und gleichmäßigerem Druck. Schon Hagenbach und Konen sahen sich speziell bei Selen gezwungen, in der gleichen Weise vorzugehen; außerdem benutzten sie eine Quarzröhre, was mir jedoch unnötig erscheint.

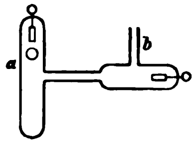


Fig. 1.

In der eben beschriebenen Weise gelang es zunächst leicht, die verschiedenen Spektren zu erzeugen und zu photographieren. Nach mehrmaliger Benutzung der Luftpumpe trat jedoch Kohlenoxydgas — es war wohl von dem Selen, womit sich die Wände der Pumpe allmählich leicht beschlagen hatten, adsorbiert und wurde bei Erniedrigung des Druckes wieder frei — derart unerschöpflich auf, daß die Reinheit und Schärfe der Spektren, besonders des Bandenspektrums, wesentlich beeinträchtigt wurden. Ich war infolgedessen gezwungen, eine öftere Reinigung der Luftpumpe vorzunehmen.

Die Röhren fanden ein vorzeitiges Ende oft dadurch, daß sie gerade dann, wenn keine Kapazität eingeschaltet war, an den Einsatzstellen der Elektroden sprangen, was im allgemeinen bei eingeschalteter Kapazität häufiger vorzukommen pflegt. Die Kapillare durfte nicht zu eng und lang genommen werden, da sie sich sonst leicht durch wieder flüssig gewordenes Selen verstopfte und dadurch in Gefahr kam, zu springen. Bei ununterbrochenem und gleichmäßigem Erhitzen der ganzen Röhre wurden am leichtesten die besten Resultate erzielt. Nach längerer Benutzung einer Röhre ging das Selen Verbindungen mit den Glaswänden ein und machte sie infolgedessen ziemlich undurchsichtig.

Zum Betrieb der Röhre wurden Gleichstrom und ein Induktorium von 25 cm Schlagweite mit Wagnerschem Hammerunterbrecher verwandt. In den Stromkreis der Röhre konnten nach Bedarf eine veränderliche Funkenstrecke, ein oder zwei Leidener Flaschen mit einer Kapazität von je 0,0027 Mikrofarad und eine Selbstinduktion

von 0,003 Henry eingeschaltet werden. Die Selbstinduktion bestand aus einer in Öl liegenden Teslaspule und besaß einen Widerstand von 8 Ohm.

§ 4. *Die Spektralerscheinungen in der Vakuumröhre.* Beim ersten schwachen Erhitzen trat, wenn zum Betrieb der Röhre der einfache Sekundärstrom des Induktoriums verwandt wurde, ein Linienspektrum auf, das aber bei etwas stärkerem Erwärmen um so leichter vom Bandenspektrum verdrängt ward, je weiter die Kapillare gewählt war. Die Einschaltung einer Kapazität von ein oder zwei Leidener Flaschen genügte noch nicht, um das Linienspektrum dauernd zu erhalten; dazu bedurfte es noch einer Funkenstrecke. Die Aufnahmen, die ich unter diesen Bedingungen, bei eingeschalteter Funkenstrecke und Kapazität, erhielt, zeigten nun nicht alle, wie zu erwarten gewesen wäre, genau identische, sondern verschieden gebaute Spektren, die man aber in eine Reihe derart anordnen konnte, daß, abgesehen von den Linien, die in allen Spektren mit ungefähr der gleichen Intensität auftraten, bei einem beträchtlichen Teil der Linien die Intensität vom einen zum anderen Spektrum ganz allmählich abnahm, bei einem anderen kleineren Teil hingegen etwas zunahm. In der Tabelle A habe ich in den Spalten I und II die am Anfange und Ende dieser Reihe stehenden Spektren angeführt.

Zuerst glaubte ich eine weitgehende Veränderlichkeit des Selenspektrums annehmen zu müssen, fand aber bald, daß die Mehrzahl der Linien abnehmender Intensität, die in I also stark, in II nur noch schwach oder überhaupt nicht mehr auftraten, dem Schwefel[1][2]) oder Chlor,[3]) einige wenige auch dem Quecksilber[4])

---

1) Zum Vergleich zog ich folgende Arbeiten heran: F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Leipzig und Wien 1902. Bd. 1 und 2; außerdem für Cl, S, Br und Hg: J. M. Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903; für J: Konen, Wied. Ann. **65.** 1898. 260; für H: Ames, Phil. Mag. (5) **30.** 1890. 48.

2) Vom Schwefel waren in I sämtliche stärkeren Linien des von Eder und Valenta angegebenen Spektrums als Verunreinigung enthalten außer 3474 und 3479; verhältnismäßig sehr schwach 5014.

3) Die Chlorlinien gehörten dem Spektrum an, das dieselben Beobachter bei 30—40 mm Druck erhielten; es fehlten hingegen die für das bei 10—20 mm Druck auftretende Spektrum besonders charakteristischen Linien 4323/63/70/80/90.

4) Außer 5461 nur die stärksten Linien des von Exner und Haschek angegebenen Funkenspektrums.

angehörten. Nach Tilgung der Linien, die als einem dieser drei Elemente sicher angehörig erkannt wurden, blieb immerhin noch eine ganze Anzahl, die sich in ihren Intensitätsschwankungen genau analog den S-, Cl- und Hg-Linien verhielten. Man wird deshalb gut tun, aus dem Auftreten dieser Linien nicht ohne weiteres eine Veränderlichkeit des Selenspektrums zu folgern, sondern daneben auch die Möglichkeit, daß sie irgendeiner anderen Verunreinigung angehören, im Auge behalten müssen. Auf einer Veränderlichkeit des Selenspektrums dürfte hingegen die Intensitätszunahme der Linien beruhen, welche in II stärker als in I auftreten; einige von ihnen finden sich auch im Funkenspektrum wieder, während die Linien abnehmender Intensität hier sämtlich fehlen.

Als Ursache dieser Veränderlichkeit des Selenspektrums und des mit ihr eng verbundenen, verschieden starken Auftretens der Verunreinigungen kommt meines Erachtens nur das ungleiche Erhitzen der Röhren in Betracht. Bei schwachem Erwärmen, also bei niederem Druck, leuchtet das Spektrum I auf und mit ihm sehr stark die Verunreinigungen — die stärksten Linien derselben mit den Intensitäten 8 und 7 —, mit stärkerem Erhitzen, wenn sich mehr Selendampf entwickelt, werden sie allmählich verdrängt, während das Selenspektrum I mit steigendem Druck in II übergeht, in welchem die Verunreinigungen fast vollständig fehlen.

Beim Experimentieren konnte man das Auftreten der Verunreinigungen daran erkennen, daß das Grün der Kapillare etwas intensiver war, und daß ferner der Strom den Widerstand der Röhre leichter überwand als beim Fehlen der Verunreinigungen.

Neben den Veränderungen der Intensität gingen nun auch solche im Aussehen der Linien her; sie waren wesentlich abhängig von der Kapazität und Funkenstrecke, mit deren Größe Unschärfe und Verbreiterungserscheinungen zunahmen. Daneben scheint mir aber auch höherer Druck die Schärfe der Linien zu beeinträchtigen und die Verbreiterungserscheinungen etwas zu begünstigen.

Wurde die Röhre durch den einfachen Sekundärstrom des Induktoriums betrieben, so trat nach einem kurzen zeitweisen Aufleuchten des Linienspektrums, wie schon oben erwähnt, das Bandenspektrum auf, und zugleich eine Reihe von Linien, die in der Tabelle B unter VI angegeben sind. Außer den beiden Linien 4175, 4181 und allen oberhalb 4600 Å gelegenen Hauptlinien des gewöhnlichen Geißlerrohrspektrums finden sich darunter die sechs Linien des Serienspektrums, welche nach Runge und Paschen der

ersten und zweiten Hauptserie angehören (vgl. Runge und Paschen, Wied. Ann. 61). Die drei das Triplet bei 4740 Å bildenden Linien werden uns später noch mehrmals begegnen; jedoch nirgends konnte ich die auch bei Runge und Paschen fehlenden, für deren theoretischen Entwickelungen aber wichtigen, nächsten Glieder der ersten Hauptserie beobachten, die bei 4000 Å liegen müßten. In VI traten auch die beiden Quecksilberlinien 4359 und 5461 stark auf.

Durch Okularbeobachtungen mit Hilfe eines kleinen Spektroskopes stellte ich noch das zeitweise Auftreten des Bandenspektrums und des immer damit verbundenen Spektrums VI bei Einschaltung von ein oder zwei Leidener Flaschen fest (vgl. p. 252). Dauernd erhielt ich das Bandenspektrum ferner, wenn ich die Selbstinduktion allein oder mit Funkenstrecke oder mit ein bis zwei Leidener Flaschen oder mit Funkenstrecke und Leidener Flaschen zusammen einschaltete. Die Selbstinduktion bewirkt also beim Selen in jedem Falle das Auftreten des Bandenspektrums, während bei anderen Elementen ihr Einfluß sich auf eine mehr oder minder starke Änderung des Linienspektrums beschränkt.

Sämtliche bisher behandelten Erscheinungen bezogen sich auf Vorgänge in der Kapillare. Im weiten Teil der Röhre trat beim ersten schwachen Erhitzen vorübergehend ein zweites, bisher nicht beobachtetes Bandenspektrum mit einem Intensitätsmaximum im Violetten auf; es war jedoch zu unbeständig und lichtschwach, um genauerer Beobachtung zugänglich zu sein.

Im übrigen verhielt sich der weite Teil genau wie die Kapillare, abgesehen davon, daß die Bedingungen für das Auftreten des gewöhnlichen Bandenspektrums noch etwas günstiger lagen.

§ 5. *Das Spektrum im Funken.* Zur Erzeugung des Funkenspektrums schmolz ich etwas Selen auf $^1/_2$—$1\,^1/_2$ mm starke Platinelektroden, zwischen denen der Funke des Induktoriums übersprang. Ich erhielt dann bei einer eingeschalteten Kapazität von 1—5 Leidener Flaschen das in der Spalte III der Tabelle A angegebene Spektrum. Bei Hinzuschaltung einer Funkenstrecke konnte ich eine bemerkenswerte Änderung des Spektrums nicht feststellen. Abgesehen von einigen wenigen sind alle Linien von III unscharf, verbreitert oder nach Rot abschattiert, so daß hierdurch und auch infolge des Auftretens schwächerer verschwommener Linien bei längerer Exposition ein kontinuierlicher Grund entsteht. Dieselbe Erscheinung, wenn auch bedeutend schwächer ausgeprägt, findet sich in den Spektren der Geißlerröhre, besonders bei großer Funkenstrecke und Kapazität.

Verunreinigungen traten im Funken nicht auf. Die für I charakteristischen Linien fehlten; die für II charakteristischen waren zum Teil vorhanden.

Eine Analogie der Spektralerscheinungen im Funken mit denen im Vakuumrohr besteht ferner darin, daß, wenn außer den Leidener Flaschen noch die Selbstinduktion eingeschaltet ist, das Spektrum V auftritt, das im wesentlichen mit dem unter den gleichen elektrischen Bedingungen im Geißlerrohr erscheinenden Spektrum VI identisch ist. Außerdem zeigt die Aufnahme des Spektrums V einen schwachen kontinuierlichen Grund, in welchem ich Spuren des Bandenspektrums feststellen zu können glaube. Die Selbstinduktion drückte die Lichtstärke des Funkens so stark herab, daß ich das Spektrum V erst bei einer $^3/_4$stündigen Aufnahme erhielt, während im allgemeinen nur 10—15 Minuten exponiert wurde, und dann war es noch so schwach, daß die meisten Linien nur eben wahrgenommen werden konnten; die Platinlinien hingegen waren vollständig kräftig. Die Unschärfe der Selenlinien wurde durch die Einschaltung der Selbstinduktion nicht beseitigt.

Eine eingeschaltete Funkenstrecke hob die Wirkung der Selbstinduktion zum Teil wieder auf; bei einer Exposition von 25 Minuten erhielt ich nämlich die Linien, die in der Spalte IV angegeben sind. Bemerkenswert ist hier das Fehlen einiger starker blauer Linien des gewöhnlichen Funkenspektrums.

Wurden als Elektroden Kohlestäbe benutzt, so traten bei parallel geschalteter Kapazität im Grünen und Gelben sämtliche stärkeren Linien des Spektrums III auf. Außerdem erschien das Triplet bei 4740; es fehlten aber im Blauen z. B. die Linien 4169, 4637, 4638. Diese beiden letzten Umstände deuten auf eine Annäherung an IV hin, die sich jedoch wegen des starken kontinuierlichen Grundes nicht weiter bis ins einzelne verfolgen ließ.

§ 6. *Das Bogenspektrum.* Gemäß der gewöhnlich angewandten Methode wurden Kohlestäbe in axialer Richtung ausgehöhlt und die Höhlungen mit Selen gefüllt. Es traten nur drei Linien auf, das Triplet bei 4740, auf einer Aufnahme scharf, auf einer anderen stark nach Rot verbreitert. Dem Bogenspektrum steht das Funkenspektrum mit Selbstinduktion am nächsten.

§ 7. *Das Spektrum in der Flamme.* Man erhält das Flammenspektrum am einfachsten im Bunsenbrenner. Zur Erhöhung der Lichtstärke ist es zweckmäßig, einen Brenner mit länglicher Öffnung zu benutzen, auf deren Rand man etwas Selen bringt, das verdampft

und die Flamme bläulich färbt. Bei sechsstündiger Exposition erhielt ich ein Spektrum, das im wesentlichen identisch mit dem Bandenspektrum der Vakuumröhre war, nur unschärfer als dieses und fast kontinuierlich. Das gleiche Resultat ergab sich, wenn Selen in der einfachen Gebläseflamme oder im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse verbrannte und, soweit sich dies durch Okularbeobachtung mit Hilfe eines kleinen Spektroskopes feststellen ließ, wenn Selen brennendem Wasserstoff oder Leuchtgas beigemischt wurde. Die Einführung der Substanz in diese Flammen geschah in zweierlei Weise. Entweder wurde das Selen in dünne Stangen ausgezogen und diese wurden in die Flamme eingeschoben — so immer bei der Leuchtgas-Sauerstoffflamme — oder es wurde Selendampf dem brennenden Gase beigemischt noch bevor dieses zur Entzündung kam. Zu letzterem Zwecke wurde eine Glasröhre von 1 cm Durchmesser in eine Spitze mit einer ungefähr 2 mm weiten Öffnung ausgezogen; das in der Röhre zum Verdampfen gebrachte Selen mischte sich dann leicht dem durchstreichenden Gasstrome bei. Exponiert wurde ungefähr $^1/_2$—1 Stunde für den blauen, bis zu 2 Stunden für den grünen und gelben Teil des Spektrums. Das Spektrum in der Wasserstoffflamme habe ich nicht photographiert wegen des voraussichtlich großen Verbrauches an Wasserstoffgas; das der Leuchtgasflamme nicht, weil sich Schwierigkeiten infolge des niederen Gasdruckes ergaben. In beiden Fällen waren wesentlich bessere Resultate als mit den anderen Flammen nicht zu erwarten.

§ 8. *Messungen, Filmverziehung.* Als Vergleichsspektrum diente das Bogenspektrum des Eisens, das die eine Hälfte des Films einnahm, während das Selenspektrum möglichst die ganze Breite des Films bedeckte. Bis 4500 Å wurden die Wellenlängen der Normalen den Kayserschen Tabellen,[17]) von da an aufwärts den Rowlandschen Tabellen[18]) entnommen. Um die Films eben zu halten, wurden sie zwischen eine Glasplatte und einen Rahmen eingepreßt. Die Messung der Abstände der Linien geschah mit der im hiesigen Institute aufgestellten Meßmaschine (vgl. darüber Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I). Vier Messungen eines 300—500 Å langen Stückes abwechselnd vor- und rückwärts an vier verschiedenen Stellen eines Schraubenganges ausgeführt, was sich leicht durch Verschiebung der Platte um je $^1/_4$ der Höhe eines Schraubenganges erreichen ließ, wurden zu einem Resultate zusammengezogen. An Hand der mitgemessenen Eisenlinien wurde eine Korrektionskurve gezeichnet, die durch den Fehler der Schraube der Meßmaschine

und durch die nach dem roten Ende des Spektrums hin zunehmende Dispersion bedingt war. Aus letzterem Grunde durften die gemessenen Stücke nicht zu lang genommen werden, da sonst die Korrektionskurven am Anfang und am Ende zu steil, die Korrektionen infolgedessen zu ungenau wurden.

Bei der verhältnismäßig geringen Dispersion und der großen Zahl der Linien kamen häufig Koinzidenzen von Eisen- und Selenlinien vor. Wollte man also mit dem Fadenkreuz messen, so hätte ein großer Teil der Linien von Selenlinien aus als Normalen nachträglich gemessen werden müssen. Ich zog es deshalb vor, das Fadenpaar zu benutzen, das bei jeder der vier Teilmessungen neu eingestellt wurde.

Nun machten sich bei einigen Films schon mit unbewaffnetem Auge oder auch unter der Lupe Krümmungen der Spitzen der Linien bemerkbar, bei anderen erst unter dem Mikroskop, wenn die Linien zwischen die Fäden eingestellt wurden. Bei der Mehrzahl der Aufnahmen stellte sich dann auch heraus, daß nicht allein die Spitzen der Linien, sondern sogar diese selbst in ihrer ganzen Ausdehnung, meist zwar nur sehr schwach, gekrümmt waren. Oft wollte es auch nicht recht gelingen, das Fadenpaar gleichzeitig den Eisen- und Selenlinien parallel zu stellen. Wurde trotzdem möglichst in der Mitte der Linien gemessen, so ergaben sich bei Messungen auf verschiedenen Films Verschiebungen bis zu 0,2 Å. Die Krümmungen der durchgehenden Selenlinien machten sich auch dann sehr stark bemerkbar, wenn das Eisenspektrum das obere und untere Drittel des ganzen Films einnahm. Sie scheinen mir überhaupt von der Lage und Stärke des Eisenspektrums, allgemein also wohl von der Verteilung der Linien über den Film abhängig zu sein.

Wenn man von diesem letzten Punkte absieht, könnte man versucht sein, die Krümmungen irgendwie einem Fehler in der Justierung des Gitters zuzuschreiben. Dazu sind sie aber zu verschiedenartig, während doch die Justierung des Gitters nur zweimal geändert wurde; außerdem zeigten Aufnahmen an dem zweiten 1 m-Gitter des hiesigen Instituts die gleichen Erscheinungen. Es bleibt danach nur übrig, sie durch Verziehung der Gelatineschicht zu erklären, die wohl selbst wieder wesentlich durch die verschiedenartige chemische und physikalische Beschaffenheit der belichteten und der nichtbelichteten Stellen bedingt war; es folgt letzteres auch daraus, daß die Verziehungen von der Lage der Linien abhängig waren. Da ich die volle Tragweite dieser Verziehungen erst beim

Messen bereits nach Abschluß der experimentellen Untersuchungen erkannt habe, kann ich nicht mit Bestimmtheit angeben, wann sie eintraten, wahrscheinlich wohl während des Trocknens. Die Films waren zum Trocknen vertikal aufgehängt, eine Methode, gegen welche sich von vornherein wohl kaum etwas wird einwenden lassen; sie trockneten dann vom Rande nach der Mitte zu. Vielleicht daß die Verziehungen bei einer anderen Art des Trocknens, z. B. mit Alkohol, hätten vermieden werden können. Schon Liveing[19]) stellte Verziehungen der Films fest, wenn auch etwas anderer Natur; er hält nämlich Messungen, die mit Hilfe eines Vergleichsspektrums auf demselben Film ausgeführt sind, noch für vollständig unbedenklich. Konen[20]) hält Verziehungen im allgemeinen für ausgeschlossen.

Die in der Tabelle angegebenen Werte beruhen mit Ausnahme der Wellenlängen der Linien, die sich nur auf einer Aufnahme fanden, auf mindestens zwei Messungen auf zwei verschiedenen Films, je zwei für den ultravioletten und sichtbaren Teil, auf denen ich Krümmungen der Linien kaum beobachten konnte; die Messungen sind ohne jede Auswahl zusammengenommen. Es ergab sich dann ein mittlerer Fehler, der sehr selten 0,05 Å überstieg, und der zum Teil noch von kleinen Verschiebungen herrührte. An der Grenze des vom Glase durchgelassenen Teiles wurde auf allen vier Films gemessen, und die Werte stimmten hier ohne jegliche Verschiebung vorzüglich. Man sollte danach denken, die Messungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze als einwandfrei betrachten zu dürfen. Aber ein Vergleich mit den S- und Cl-Linien nach den Messungen von Eder und Valenta, die Tausendstel Å angeben, ergab, daß meine Messungen im Gebiet 3300—4600 Å ungefähr 0,02 Å, oberhalb 4600 gar bis zu einem vollen Zehntel einer Angströmeinheit zu hoch lagen. Dementsprechend habe ich meine Messungen korrigiert. Es bleiben dann immer noch Abweichungen, die unterhalb 4600 zwar im allgemeinen bei scharfen Linien 0,05 Å nicht übersteigen, oberhalb 4600 aber bis zu 0,07 Å gehen. Es kann vielleicht auffallen, daß die Verschiebung auf den beiden Films fast genau dieselbe war; das erklärt sich aber sofort aus der nahezu gleichen Verteilung der Linien. Daß anderseits bei 4600 ein so großer Sprung der Verschiebung stattfindet, hat wieder in der verschiedenartigen Gruppierung der Linien unterhalb und oberhalb 4600 seinen Grund. Im Blauen nämlich sind die Eisen- und ebenso die Selenlinien ziemlich dicht gedrängt,

und beide Spektren, in welchen die Linien mittlerer Intensität überwiegen, von ungefähr der gleichen Stärke; im Grünen und Gelben dagegen sind nur verhältnismäßig wenige, aber meist sehr starke Selenlinien vorhanden; das Eisenspektrum aber war dem Selenspektrum gegenüber auf beiden Films hier bedeutend schwächer als im Blauen.

Im übrigen wird man vielleicht auch auf Films wenigstens einigermaßen einwandfreie Messungen ausführen können, wenn man das Vergleichsspektrum so aufnimmt, daß es den ganzen Film überdeckt, die Films horizontal liegend trocknet, und dann nicht auf zwei Platten je eine vierfache Messung vornimmt, sondern auf mehreren Platten mit dem Fadenkreuz möglichst in der Mitte der Linien einfache Messungen *der* Linien, bei welchen man sicher sein kann, daß sie nicht mit Linien des Vergleichsspektrums koinzidieren. Für die übrigen Linien müßte man dann aber eigens Films ohne Vergleichsspektrum herstellen.

Die Bandenköpfe wurden, soweit sie unter dem Mikroskop gut sichtbar waren, in der gleichen Weise wie die Linien gemessen. War das wegen zu großer Unschärfe oder zu geringer relativer Stärke eines Bandenkopfes nicht möglich, so wurden sie unter der Lupe mit einer Nadel meist viermal anpunktiert, und das Fadenpaar auf die Punkte eingestellt. Bei zwei Messungen auf zwei verschiedenen Films ergaben sich dann für gut definierte Banden Werte, welche bis zu 0,3 Å auseinandergingen; für die übrigen Banden überstieg der mittlere Fehler sehr selten 0,4 Å. Es wäre jedoch verfehlt, diesen Wert auch als die äußerste Grenze für den wirklichen Fehler zu betrachten, weil die Bandenköpfe durch angelagerte Linien, die der vorhergehenden Bande angehören, verschoben sein können. Man wird, ausgenommen im Ultravioletten, bis zu einem Fehler von 1 Å rechnen müssen. Auch die Aufrechterhaltung der in § 10 dargelegten Gesetzmäßigkeiten zwingt dazu.

§ 9. *Tabellen der Linienspektren des Selens.*

Erklärungen.

Die Spalten

I u. II geben Stärke und Aussehen der Linien der in der Vakuumröhre bei eingeschalteter Kapazität und Funkenstrecke auftretenden Spektren, I bei niedrigem, II bei höherem Druck.

Ferner gibt Spalte:

III das Funkenspektrum bei eingeschalteter Kapazität;

IV das Funkenspektrum mit Leidener Flaschen, Funkenstrecke und Selbstinduktion;
V das Funkenspektrum mit Leidener Flaschen und Selbstinduktion;
VI das mit dem Bandenspektrum in der Geißlerröhre auftretende Linienspektrum;
VII das Bogenspektrum.

Abkürzungen.

s = scharf;
u = unscharf; U = sehr unscharf;
b = verbreitert; B = stark verbreitert;
rv = nach Rot verbreitert; Rv = stark nach Rot verbreitert;
d = doppelt; r = umgekehrt.

Bemerkungen.

1. Die Fehlergrenze geht, wie schon erwähnt, oberhalb 4600 Å im allgemeinen nicht über 0,07 Å, unterhalb 4600 Å nicht über 0,05 Å. Im Ultravioletten (unterhalb 3300 Å) habe ich nur das Spektrum II untersucht; da hier die Verunreinigungen nur noch sehr schwach auftreten, zum Vergleich passende Messungen auch nicht existieren, so war es unmöglich festzustellen, ob und eine wie große Verschiebung meiner Messungen hier vorhanden ist. Ich vermute, daß sie 0,03 Å nicht übersteigt.

2. In der Spalte II sind die Intensitäten nach zwei Aufnahmen angegeben; nur die unterhalb 3550 Å benutzte war mit Hilfe einer mit Quarzfenster versehenen Röhre hergestellt, woraus sich die im Gebiete 3300—3550 Å verhältnismäßig großen Unterschiede in den Intensitäten der Linien gegenüber I zum Teil erklären.

3. Ebenso ist III nach zwei Aufnahmen angegeben; für das Gebiet 3800—4600 Å wurde wegen des kontinuierlichen Grundes eine schwächer exponierte Aufnahme benutzt.

4. Die in III als verbreitert bezeichneten Linien zeigen die gleiche Eigenschaft, wenn auch in bedeutend geringerem Maße, in I und II. Überhaupt lassen sich die Eigentümlichkeiten der einzelnen Linien, die im Funkenspektrum stark ausgeprägt sind, in ihren ersten Anfängen meist schon in den Geißlerrohrspektren wahrnehmen.

5. Die Spektren sind der Raumersparnis wegen in zwei Tabellen angegeben; der Übersicht halber IV in beiden, in A aber ohne Charakter.

A.

λ	I	II	III	IV	Bem.	λ	I	II	III	IV	Bem.
2340,23	Unterhalb 3300 Å nicht untersucht	3	—	—		2612,86	Unterhalb 3300 Å nicht untersucht	2	—	—	
49,91		3	—	—		13,93		1 u	—	—	
54,36		5 u	—	—		15,37		1 u	—	—	
71,13		6	—	—		17,39		9	6 s	—	
72,82		5	—	—		17,76		2 u	—	—	
89,49		1	—	—		23,45		3 u	—	—	
90,12		6	—	—		26,86		3	—	—	
2401,20		4	—	—		28,54		4	—	—	
02,31		4	—	—		30,96		8	7 u b	—	
06,67		3	—	—		33,28		5	1 U	—	
09,45		2	—	—		38,26		6	—	—	
11,68		1	—	—		39,33		4	—	—	
13,57		5	—	—		43,53		5	4 u	—	
20,36		6	—	—		45,03		2 U	—	—	
26,05		3	—	—		49,49		7	—	—	
34,15		2	—	—		51,57		4	2 u	—	
40,99		5	—	—		54,15		7	5 u	—	
59,59		7	—	—		54,96		2	—	—	
64,12		1	—	—		56,73		2 U	—	—	
67,66		3	—	—		59,82		3 U	—	—	
68,74		2	—	—		62,15		6	5 u	—	
72,93		6	—	—		65,88		8	6 s	—	
90,92		5	—	—		74,63		2	—	—	
92,62		2	—	—		76,03		—	4 s	—	
93,55		4	—	—		78,77		4	—	—	
94,26		6	—	—		80,09		3	—	—	
96,10		7	—	—		81,49		2 U	—	—	
2512,94		6	—	—		86,03		8	7 u	—	
16,61		4	—	—		88,43		7	7	—	
18,73		4	—	—		89,14		3	3 u	—	
27,99		4	—	—		92,11		6	1 u	—	
30,13		1	—	—		96,46		5	1 u	—	
44,67		2	—	—		2702,76		5	—	—	
46,47		6	—	—		05,47		2 u	—	—	
48,07		2	5 s	—		06,11		6	—	—	
49,25		8	6 u	—		07,07		4	2 u	—	
52,91		2	—	—		12,83		6	1 u	—	
54,15		7	3	—		16,01		8	1 u	—	
58,01		2	—	—		19,60		6	2 u	—	
60,95		5	—	—		22,65		2 u	—	—	
61,76		8	6 u	—		24,30		8	5 s	—	
65,28		2	—	—		26,66		7	1 u	—	
66,73		5	—	—		29,25		3	—	—	
71,39		8	2 u	—		33,54		4	—	—	
81,06		4	—	—		37,18		1 u	—	—	
82,77		5	—	—		38,23		5	—	—	
85,27		6	3 u	—		38,99		5	—	—	
86,48		4	—	—		46,07		5	—	—	
91,48		10	10 b	—		49,94		8	4 u	—	
96,36		3 u	—	—		52,46		3 u	—	—	
2600,51		3	—	—		55,21		3 u	—	—	
02,63		7	2 u	—		57,03		3	—	—	
06,44		1	—	—		59,33		3 u	—	—	
09,50		4	—	—		60,69		3 u	—	—	
10,54		2	—	—		62,38		5	3 u	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.	λ	I	II	III	IV	Bem.
2764,21	Unterhalb 3300 Å nicht untersucht	3 u	—	—		2948,69	Unterhalb 3300 Å nicht untersucht	7	3 u	—	
67,35		10	7 u	—		51,78		10	8 u	—	
72,51		6	1 u	—		52,42		3	—	—	
74,02		7	2 u	—		55,83		3	—	—	
77,67		9	7 urv	—		64,08		7	7	—	
85,66		3	—	—		67,30		2 u	—	—	Hg?
87,82		3	—	—		70,17		5	—	—	
92,51		6	—	—		71,09		7	8 U	—	
93,31		6	—	—		71,62		7		—	
2802,36		9	5 u	—		72,67		6	7 U	—	
04,57		7	2 u	—		79,32		4	—	—	
17,11		9	4 u	—		84,05		2	—	—	
20,15		6	3	—		87,62		6 d	3	—	
21,63		4	1 u	—		99,81		4	—	—	
22,31		6		—		3004,12		3 u	—	—	
27,16		2 u	—	—		09,90		3	—	—	
37,31		8	8 ub	—		12.32		1 rv	—	—	
38,91		6	1 u	—		13,45		1	—	—	
43,22		4	—	—		20,49		6	2 u	—	
46,86		3	—	—		23,83		1 u	—	—	
47,81		2	—	—	Hg?	27,19		4	—	—	
55,12		1 u	—	—		30,63		1 u	—	—	
56,37		1 u	—	—		31,58		3	—	—	
63,93		6	4 u	—		33,76		3	—	—	
64,61		6		—		38,82		8	7 u	—	
66,05		6	4 u	—		39,62		2	—	—	
68,76		3	—	—		41,47		8	3 u	—	
70,40		8	1 u	—		42,66		2	—	—	
72,20		2	—	—		46,33		5	3 u	—	
73,65		3 u	—	—		47,60		5	—	—	
74,35		2 u	—	—		51,20		4	—	—	
80,49		8	4 u	—		54,29		3 u	—	—	
81,64		—	4	—	Si?	60,99		10	1	—	
92,80		5	—	—		62,70		5	2 u	—	
94,50		3	—	—		63,94		4	—	—	
96,03		6	4 u	—		70,04		8	—	—	
99,41		4	—	—		70,81		2	—	—	
2905,20		4	1 u	—		72,82		6	—	—	
06,09		1 u	—	—		74,14		8	4	—	
07,10		6	2 u	—		84,40		3 u	—	—	
08,44		3	—	—		85,79		3 u	—	—	
11,16		3	—	—		88,33		2	4 s	—	
15,00		9	7 ub	—		94,41		8	6	—	
16,16		3 u	—	—		3102,96		7	—	—	
17,96		2	—	—		05,96		4	4 u	—	
19,34		4	—	—		06,63		3	1 u	—	
22,00		3	—	—		08,69		4	3 u	—	
24,02		2 u	—	—		10,09		4	—	—	
25,90		2 u	—	—	Hg?	11,22		6	—	—	
27,75		2 u	—	—		16,90		1 u	—	—	
29,91		2	—	—		17,56		2 u	—	—	
31,59		2	—	—		34,61		5	2 U	—	
33,42		5	1 u	—		41,25		7	4 u	—	
40,37		2	—	—		42,08		1	—	—	
41,63		7	5 u	—		46,52		1	—	—	
44,25		7	1 u	—		48,70		2 U	—	—	
47,25		1	1 u	—		50,93		2 U	—	—	
47,93		3	2 u	—		78,30		7	4 u	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
3181,46	Unterhalb 3300 Å nicht untersucht.	1 u	—	—	
82,25		1 u	—	—	
84,05		1 u	—	—	
85,63		9	6	—	
93,34		1	—	—	
93,85		1	—	—	
3201,12		1	—	—	
04,64		5	—	—	
10,80		3	—	—	
15,37		8	7	—	
18,19		5	—	—	
26,01		8	5 u	—	
28,30		3	—	—	
36,63		3	—	—	
38,55		4	3 u	—	
42,28		4	} 1 u	—	
42,93		6		—	
44,40		2	—	—	
45,18		4	—	—	
48,14		7	2 u	—	
51,88		3 u	—	—	
57,41		1	—	—	
58,90		2	—	—	
60,53		2	—	—	
64,85		1	—	—	
65,49		2	—	—	
68,23		1 U	—	—	
72,20		1	—	—	
83,03		7	—	—	
92,72		5	1 u	—	
93,83		5	1 u	—	
3308,21	—	1 u	—	—	
15,02	—	1 u	—	—	
16,36	—	2	—	—	
18,13	—	3	—	—	
23,28	5	8	5	—	
25,00	3	5	6 u	—	
25,90	3	—	—	—	
27,67	—	1 u	—	—	
29,22	4	—	—	—	
35,72	—	1 u	—	—	
39,59	—	2	—	—	
40,54	4	—	—	—	
42,52	—	3 u	—	—	
46,71	3	5	5 U	—	
53,77	2	3 u	1 u	—	
60,51	—	2	—	—	
62,87	—	3 u	—	—	
64,51	—	5	—	—	
69,43	2	5	—	—	
76,38	5	7	2 u	—	
79,95	7	8	8 b	—	
83,01	2	3 u	2 u	—	
85,08	5	3	3 u	—	
86,14	2	—	—	—	
87,35	8	10	10 B	—	
92,51	5	8	6	—	
93,61	3	—	—	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
3409,48	—	2	—	—	
14,07	9	10	10 B	—	
23,98	—	1	—	—	
25,87	3	—	—	—	
28,53	8	9	8 b	—	
31,91	1	1 u	—	—	
44,37	6	7	6 u	—	
46,65	—	1 u	—	—	
47,43	—	1	—	—	
52,69	—	1	—	—	
53,28	—	1	—	—	
54,22	2	3 u	—	—	
57,92	8	9	10 B	—	
59,95	2	2 u	—	—	
65,36	2	4	—	—	
68,51	—	3	—	—	
71,77	1	2 u	—	—	
86,05	2	5	—	—	
89,10	4	6	—	—	
94,04	1	3	—	—	
98,14	1	—	—	—	
3502,16	—	1	—	—	
08,48	—	1 u	—	—	
11,08	—	1 u	—	—	
15,72	7	7	6 u	—	
17,07	1	5	4 u	—	
30,15	5	—	—	—	
35,88	—	2	—	—	
39,06	2	—	—	—	
43,79	10	10	10 B	—	
49,08	2	3	—	—	
54,96	—	2	—	—	
60,84	5	—	—	—	
62,64	2	—	—	—	
65,49	—	2	—	—	
67,35	3	—	—	—	S?
70,32	9	9	8 b	—	
78,95	5	6	3 u	—	
83,53	2	—	—	—	
84,37	1	—	—	—	
84,65	—	1	—	—	
88,34	2	3	—	—	
96,13	4	—	—	—	S?
3602,24	7	2	—	—	
07,18	—	1	—	—	
10,60	6	6	4 u	—	
13,02	6	—	—	—	
16,14	6	6	5 u	—	
18,81	6	6	5 u	—	
22,83	4	3	—	—	S?
31,46	6	7	6 u	—	
32,79	1	—	—	—	
37,63	10	10	10 B	—	
39,50	3	3	—	—	
42,57	2	2 u	—	—	
46,66	1	2 u	—	—	
53,16	6	6 u	3 u	—	
55,01	6	6	3 u	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
3656,00	—	2	—	—	
57,03	5	—	—	—	
67,79	1	2	—	—	
69,18	5	3	—	—	S?
70,43	5	—	—	—	
78,25	3	3 u	—	—	S?
82,18	4	—	—	—	
83,57	2	2	—	—	Cl?
86,33	7	7	5 u	—	
88,39	4	—	—	—	
90,84	—	1	—	—	
93,67	1	2	—	—	
98,33	—	1	—	—	
3704,59	—	1	—	—	
05,67	1	—	—	—	
06,88	1	2	—	—	
07,50	1	—	—	—	Cl?
08,24	—	2	—	—	
11,78	10	10	10 B	—	
16,72	—	2	—	—	
18,83	1	2	—	—	
20,58	5	1	—	—	
25,00	2	—	—	—	
28,39	7	6	5	—	
29,41	3	3	—	—	
32,47	2	3	—	—	
33,91	2	2	—	—	
38,85	10 r?	10	10 B	—	
43,06	8	8	7 b	—	
44,05	3	3	—	—	
45,28	2 u	1	—	—	
48,98	4	—	—	—	
49,73	5	5	1	—	
50,92	3	—	—	—	
54,48	6	7	4 u	—	
58,78	1	1 U	—	—	
63,37	7	7	4 u	—	
68,94	—	1	—	—	
70,72	2	2 u	—	—	Hg?
73,94	1	—	—	—	
79,29	5	4 u	—	—	
82,68	6	5	3 u	—	
83,31	2	—	—	—	
86,75	7	7 u	5 u	—	
89,83	5	5	2 u	—	
91,66	2	—	—	—	
93,73	7	7	6 u	—	
96,05	3	3	—	—	
3801,05	10 r?	10	10 B	—	
06,12	1	1	—	—	
07,70	2	3	—	—	
08,29	3	—	—	—	
10,12	1	2 u	—	—	
11,72	1	—	—	—	
12,27	6	6	2 u	—	
13,15	3	2	—	—	
13,99	2	2	—	—	
18,87	6	6 u	—	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
3821,50	3	—	—	—	
24,63	2	—	—	—	
27,77	7	5	—	—	Cl?
31,58	3	—	—	—	
36,38	6	7	4 u	—	
42,09	5	6	—	—	
49,71	8	8	6 u	—	
53,46	7	6	3 U	—	
55,37	3	3	—	—	
57,45	6	6	1 U	—	
58,22	4	3	—	—	
62,10	1	—	—	—	
71,03	—	2	—	—	
74,05	—	1	—	—	
77,43	8	8	6 u	—	
80,73	5	6	1 u	—	
83,54	4	5	1 u	—	
92,50	5	—	—	—	
95,87	3	4	—	—	
97,48	6	—	—	—	
3901,71	8	8	4 U	—	
04,19	5	3	} 4 U	—	
05,04	7	7		—	
14,06	6	5	—	—	Cl?
16,75	5	5	—	—	Cl?
17,32	5	5	—	—	
18,11	2 u	—	—	—	
20,86	5	—	—	—	
23,63	6	5	—	—	S?
24,26	1	2	—	—	
26,05	1	—	—	—	
31,23	4	—	—	—	
31,86	6	6	1 u	—	
33,47	6	—	—	—	
35,43	7	6	} 5 U	—	
36,02	7	6		—	
40,24	6	3	—	—	
41,55	5	5	—	—	
47,21	1	—	—	—	
48,99	7	7	2 U	—	
51,98	5	5	1 U	—	
52,82	2	2 u	—	—	
57,46	3	4	—	—	
63,36	2	—	—	—	
64,11	3	4	—	—	
80,59	1	—	—	—	Br?
81,45	3	2 u	—	—	
91,67	4	—	—	—	Cl?
93,84	6	5 rv	—	—	
94,75	1 u	—	—	—	
4002,18	7	7	} 6 U rv	} 2	
03,30	5	5			
08,20	8 rv	8 rv	6 U rv	2	
14,11	6	6	4 u	2	
18,71	6	6	6 U	2	
19,68	3	2	—	—	
28,98	3	2	—	—	S?
30,16	7	7	7 u	3	

λ	I	II	III	IV	Bem.
4033,02	5	4	2 U	—	
38,43	6	5	2 U	—	
41,96	4	3	—	—	
46,83	9	10	6 u	—	
52,36	1	—	—	—	
58,37	5	5	3 s	—	
59,96	6	5	2 U	—	
62,19	7	6	—	—	
70,30	8 rv	7 rv	3 U	—	
72,30	5	4	2 U	—	
83,31	8	8	7 s	—	
92,11	7 rv	7 rv	—	—	
95,48	7	7	4 U	—	
98,09	7 rv	7 rv	5 Rv	—	
4101,37	3	—	—	—	
04,41	2	—	—	—	Hg?
08,94	8 rv	8 rv	7 U	4	
12,74	5	4 u	} 2 U	—	
14,50	5	5		—	
26,85	7 rv	7	6 U	4	
29,33	7 rv	7 rv	6 U	4	
32,86	7 rv	7 rv	3 u rv	4	
36,47	7	6	6URv	4	
37,54	5	4 u	—	—	
39,11	1	—	—	—	
45,31	6	5 rv	—	—	S?
49,20	2	3	—	—	
52,41	7	7	7 U rv	—	
54,11	5	5	—	—	
59,94	6	5	4 U	—	
65,71	6 u	5	—	—	
67,42	2	1	—	—	
69,16	9	10	10	—	
75,48	8 rv	9 rv	8URv	5	
81,12	8 rv	9 rv	8URv	5	
84,86	5 u	4 u	—	—	
86,51	5 u	4 u	—	—	
93,62	3	2	—	—	S?
94,69	6	6	} 6URv	—	
95,81	6	5		—	
96,45	3	3	—	—	
98,26	6	5	—	—	
4206,69	3	3	—	—	
10,54	2	—	—	—	
12,10	7	6	} 9 U	} 6	
12,84	7	7			
15,32	7	6 rv	6 U	—	
21,06	3	—	—	—	
21,76	4	4	—	—	S?
26,55	6	5	—	—	Cl?
30,18	6	6	4 u	—	
34,13	6	3 u	—	—	Cl?
44,10	1	1	—	—	
48,18	8	7 rv	6URv	—	
51,98	3 u	2 u	—	—	
57,62	5	2 u	—	—	S?
59,50	5	—	—	—	Cl?
80,44	8	8	6 u	—	
4282,40	7 d?	7	4 u	—	
89,85	2	2	—	—	
90,79	5	5	4 u	—	
97,54	7	6	5 u	—	
4304,23	5	3	—	—	Cl?
05,14	1	2	—	—	
09,23	6	5	4 U	—	
16,55	6	6	—	—	
18,93	4	3	—	—	
20,60	9	9	7 u	6	
22,33	6	5	} 5 U	—	
22,96	6	5		—	
29,28	3	4	—	—	
37,79	4	1 U	—	—	
40,48	4	5	—	—	S?
45,82	4	4	—	—	
48,04	2	—	—	—	Hg?
55,53	6	6	—	—	
57,61	2 u	2 U	4 U	—	
68,32	1	1 u	—	—	
71,10	3	—	—	—	
74,49	6	5	3 U	—	
83,01	10	10	10 b	5	
99,32	4	—	—	—	Cl?
4400,15	1	—	3 u	—	
01,19	9	9	8 u	2	
06,80	8	7	5 U	1	
09,16	3	—	—	—	
13,34	3	3	—	—	
15,83	2	2 u	—	—	
21,80	5	5	3 U	—	
23,96	2	—	—	—	
26,37	4	4	2 U	—	
32,49	7	6	2 U	—	
34,00	4	3	—	—	
36,23	4	4	2 U	—	
42,76	1	—	—	—	
45,14	2	—	—	—	
46,19	9	8	4 U	—	
49,33	9	8	6 u	3	
53,04	4	—	—	—	
55,10	6	6	4 U	—	
56,65	2	2	—	—	
67,79	9	9	8 u	4	
73,63	2	—	—	—	
75,25	5	4	} 2 U	—	
76,90	3	3		—	
83,73	5	2	—	—	S?
85,80	2	2	—	—	
88,57	3	2	—	—	
4500,82	2	2 u	—	—	
03,20	4	2 u	—	—	
07,80	5	3	—	—	
12,82	3	1	—	—	
16,36	8	8	6 u	—	
19,26	2	—	—	—	Cl?
23,59	4	5 u	—	—	
28,29	1	—	—	—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
4531,27	1	—	—	—	
34,40	1 u	—	—	—	
36,88	1	—	—	—	Cl?
41,64	7	5	—	—	
42,8	—	—	3 U	—	
48,34	1	2	—	—	
51,31	5	5	—	—	
54,30	6	5 u	—	—	
59,63	7	7	4 U	5	
62,04	2	—	—	—	
64,08	9	9	9 u b	5	
67,38	3	3	—	—	
69,55	4	—	—	—	
72,30	8	6	4 u	—	
74,50	1	—	—	—	
80,12	1	—	—	—	
84,38	1	—	—	—	
91,27	2	—	—	—	
92,58	2	3	—	—	
96,69	1	—	—	—	
98,21	5	3	} 4 U	—	
4600,15	7	5		1	
04,45	10	9	9 u b	6	
07,76	1	1	—	—	
18,91	8	8	7 u b	3	
21,99	1	2	—	—	
25,64	2	2	—	—	
28,39	4	4	—	—	
30,79	2	3	—	—	
32,57	2	—	—	—	
36,84	7	6	} 6 U b	—	
38,02	8	7		—	
48,58	10	8	8 u b	6	
51,75	2 u	2 u	—	—	
66,67	4	—	—	—	
75,75	1	—	—	—	
78,82	1	—	—	—	Br?
85,74	4	5	3 U	—	
4705,03	4	—	—	—	
14,42	—	2	1 U	—	
18,47	1	4	2 U	—	
31,08	—	3	3 u Rv	5	
33,91	—	3 Rv	—	—	
39,27	—	1	—	2	
41,16	7	7	5 U	—	
42,54	—	—	—	1	
62,11	3	5	—	—	
63,79	8	8	7 u b	4	
65,74	4	5	—	—	
78,14	3	5 rv	—	—	
83,69	—	2	—	—	
85,56	2	—	—	—	Cl?
97,73	1 u	4 u	2 U	—	
4801,21	—	1	—	—	
15,66	5	—	—	—	
19,69	7	6	3 U	—	Cl?
30,98	2	4	2 U	—	
40,70	8	8	8 u b	2	
4845,02	10	10	10 u b	4	
47,15	—	2	—	—	
51,66	—	2	—	—	
53,63	—	2	—	—	
69,52	—	3	—	—	
97,69	—	3	1 u	—	
4903,95	5	1	—	—	
17,47	3	4	2 U	—	
19,09	—	2	—	—	
21,13	4	6′	4 U	—	
21,77	—	2 u	—	—	
38,47	—	2	—	—	
51,11	—	1	—	—	
54,41	—	3 u	1 U	—	
62,60	1	4	1 U	—	
69,24	—	1	—	—	
72,65	—	1	—	—	
74,04	—	2	—	—	Hg?
75,88	8	8	6 u	1	
82,70	1	—	—	—	
92,22	6	5	} 8 u b	—	S?
93,03	8	8		2	
5010,85	2	—	—	—	
19,57	4	6 rv	3 u	—	
25,80	1	5	—	—	
31,45	6	8	6 u Rv	—	
60,68	1	3	—	—	
62,06	1	3	—	—	
63,84	1 .	3	—	—	
68,76	10	8	9 u b	5	
75,75	—	1	—	—	
78,45	4	1	—	—	Cl?
81,83	—	2	—	—	
84,21	—	3	—	—	
93,36	8	7	8 u b	2	
96,64	9	8	9 u b	5	
5103,34	4	2 u	—	—	S?
09,31	5	} 7	} 5 U	} 1	
09,78	5				
17,86	5	6	5 u	1	
34,52	7	7	5 u	1	
42,29	9	8	9 u b	6	
50,29	—	4	1 U	—	
61,34	3	1	—	—	
69,24	—	1	—	—	
71,75	4	5 rv	2 U	—	
76,15	10	9	10 u B	7	
83,14	4	5	4 u	—	
87,90	4	5 rv	3 U	—	
5218,10	7	3	2 u Rv	—	Cl?
18,79	—	1	—	—	
20,57	—	1	—	—	
24,03	2	5	3 U	—	
27,67	10	9	10 u B	8	
31,93	3	3 u	—	—	
32,92	4	5	4 U	—	
35,41	3	4 u	} 1 U	—	
37,77	1	4		—	

λ	I	II	III	IV	Bem.
5243,85	—	1	—	—	
45,34	6	6	4 u	—	
53,23	7	6	} 8 ub	} 4	
53,88	7	7			
58,12	—	1	—	—	
60,69	—	1	—	—	
64,18	—	1	—	—	
71,32	9	8	8 u b	3	
80,20	—	2	—	—	
88,20	—	2	—	—	
98,44	—	2	—	—	
5301,21	4	5	—	—	
05,49	10	9	9 u b	4	
10,70	—	3 u	—	—	
12,53	—	1	—	—	
15,57	2	5	2 u	—	
22,94	—	2	—	—	
28,46	—	3	—	—	
38,34	—	1	—	—	
54,63	—	2	—	—	
65,49	—	—	—	1	
70,09	—	2	—	1	
74,31	—	1	—	1	
75,93	—	3	—	—	
80,41	4	6	2 U	—	
83,21	5	6 rv	—	—	
84,26	—	—	3 U	—	
5401,18	5	6	4 u	—	
02,08	—	2 u	—	—	
05,68	3	—	—	—	
14,62	—	2	—	—	
17,30	3	5	2 u	—	
26,10	1	—	—	—	Hg?
30,15	—	2	—	—	
36,08	1	—	—	—	
38,12	1	4	—	—	
45,23	6	6 rv	4 U	—	
56,01	4	7 rv	4 U	—	
56,50	4	—	—	—	
57,21	3	—	—	—	Cl?
57,61	1	—	—	—	Cl?
64,84	5	3	—	—	
74,21	3	6 u	2 U	—	
81,50	—	1	—	—	
84,40	4	6 rv	3 U	—	
89,97	—	1 u	—	—	
91,65	—	1 u	—	—	
93,87	—	1	—	—	
94,41	—	1	—	—	
5497,13	3	1	—	—	
5502,08	—	1	—	—	
05,85	1	5	—	—	
11,85	1	4 u	—	—	
22,76	8	8	8 u b	3	
35,82	—	1 u	—	—	
56,26	1	—	2 u	—	
60,92	2	4	—	—	
67,19	8	9	9 u b	4	
69,01	1	—	—	—	
85,50	—	3	—	—	
86,74	4	4 rv	—	—	
91,43	8	8	8 u b	3	
98,80	—	1 u	—	—	
5605,15	—	1	—	—	
11,84	3	5	2 U	—	
23,35	10	9	9 u b	4	
25,90	3	—	—	—	
34,5	—	—	2 U	—	
50,45	—	1 u	—	—	
52,58	2	5	—	—	
55,80	1 u	2 rv	—	—	
65,04	3	1	—	—	S?
72,73	—	3	—	—	
79,85	—	1	—	—	
98,08	7	8	6 u	2	
5705,85	—	1	—	—	
25,87	2 u	5 u	—	—	
31,11	2	5	} 2 U	—	
33,36	2	5 u		—	
47,83	5	7	5 u	1	
69,36	1 u	5 rv	—	—	
85,16	1 u	5 rv	—	—	
90,42	1 u	5 rv	—	—	
92,4	—	—	2 u	—	
94,62	—	1 u	—	—	
98,99	—	1 u	—	—	
5800,24	—	2 u	—	—	
24,70	—	3	—	—	
27,17	—	5	—	—	
30,3	—	—	4 U	—	
31,83	—	1 u	—	—	
42,79	—	6	—	—	
66,43	—	6	1 U	—	
83,4	—	—	2 U	—	
85,38	—	3	—	—	
86,59	—	3 u	3 U	—	
98,26	—	5	—	—	

B.

λ	IV	V	VI	VII	Bem.	λ	IV	V	VI	VII	Bem.
4002,19	} 2 U	—	—	—		4763,88	4 u	—	—	—	
03,31		—	—	—		4840,79	2 u	1 u	2	—	
08,18	2 U	—	—	—		45,11	5 u	1 u	4	—	
14,12	2 U	—	—	—		4975,95	1 u	1 u	1	—	
18,72	2 U	—	—	—		92,29	—	—	1	—	
30,17	3 U	—	—	—		93,10	2 u	1 u	3	—	
4108,97	4 U	—	—	—		5068,84	5 u	2 u	4	—	
26,88	4 U	—	—	—		93,44	2 u	1 u	3	—	
29,36	4 U	—	—	—		96,72	5 u	2 u	5	—	
32,89	4 U	—	—	—		5109,39	} 1 u	—	} 1?	—	
36,50	} 4 U	—	—	—		09,86					
37,57						17,93	1 u	—	1?	—	
75,51	5 u Rv	2 u	2	—		34,60	1 u	1 u	2?	—	
81,15	5 u Rv	2 u	2	—		42,37	6 u	3 u	4	—	
4212,13	} 6 u Rv	—	—	—		76,23	7 u	4 u	6	—	
12,87						5227,76	8 u	2? u	7	—	
4320,63	6 u	—	—	—		45,42	—	—	1	—	
83,04	5 u	—	—	—		53,32	} 4 u	2 u	2	—	
4401,23	2 u	—	—	—		53,97			2	—	
06,84	1 u	—	—	—		71,41	3 u	2 u	2	—	
49,37	3 u	—	—	—		5305,59	4 u	3 u	5	—	
67,83	4 u	—	—	—		65,51	1 u	—	1	—	
4559,69	5 u	—	—	—		70,05	1 u	—	4	—	
64,14	5 u	3 u	—	—		74,27	1 u	—	2	—	
4600,23	1 U	—	—	—		5522,86	3 u	1 u	1	—	
04,53	6 u	2 u	1	—		67,29	4 u	2 u	4	—	
18,99	3 u	—	—	—		91,53	3 u	1 u	1?	—	
48,66	6 u	2 u	1	—		5623,42	4 u	1 u	1?	—	
4731,08	5 u Rv	5 u Rv	7	4 (rv)		98,13	2 u	—	2	—	
39,27	2 u Rv	3 u Rv	5	3 (rv)		5747,87	1 u	—	2	—	
42,54	1 u Rv	2 u Rv	4	2 (rv)							

§ 10. *Struktur des Bandenspektrums.* Die beigegebenen Abbildungen (1 und 2 der Tafel) stellen die am klarsten ausgebildeten Teile des in der Geißlerröhre auftretenden Bandenspektrums dar. Abbildung 1 umfaßt das Gebiet von 3700 bis 4150 Å, Abbildung 2 das von 5200 bis 5730 Å. Es sind ungefähr 4,3fache Vergrößerungen der mit dem 1 m-Gitter erhaltenen Photographien. Figur 3 der Tafel gibt graphisch den langwelligen Teil des Spektrums; auf der Abszissenachse sind hier die Schwingungszahlen der Bandenköpfe aufgetragen. Die Abbildungen der Tafel mögen zur Ergänzung der folgenden Beschreibung dienen.

Das Bandenspektrum der Geißlerröhre beginnt im Ultravioletten bei 3400 Å mit einer Gruppe von ziemlich dicht zusammenliegenden, meist feinen Linien; sie sind in der Tabelle nicht mit angeführt. Ebenso habe ich es für unnötig gehalten, die Ränder der Streifen,

die einzelne Banden durchziehen und den Intensitätsabfall in ihnen unstetig gestalten, in den Tabellen und in Figur 3 der Tafel anzugeben. Infolge dieser Unterlassung scheint das Spektrum in Figur 3 der Tafel regelmäßiger und übersichtlicher gebaut als es in Wirklichkeit ist, zumal da auch die Köpfe der verbleibenden Banden oft nur recht schwach hervortreten.

Abgesehen von dieser ultravioletten Liniengruppe möchte ich das ganze Spektrum auf Grund des Aussehens der Banden und der im folgenden dargelegten Gesetzmäßigkeiten in zwei Hauptteile zerlegen.

Der erste Hauptteil umfaßt die gut definierten nach Rot verlaufenden Banden im Violetten (Abbildung 1 der Tafel). Man kann sie unter Zugrundelegung des dritten Deslandresschen Gesetzes, das aussagt, daß sich die Köpfe der Bandengruppen eines Bandenspektrums zu Serien zusammenfassen lassen, die arithmetische Reihen zweiter Ordnung bilden (vgl. auch Kayser, Handb. d. Spektrosk., Bd. II, p. 476ff.), zu folgendem System zusammenstellen:

Bandenköpfe im Ultravioletten.

	1	Diff.	2	Diff.	3	Diff.	4	Diff.	5	Diff.	6	Diff.	7
a	26974	**383**	26591	**382**	26209	**381**	25828						
Differenz	240		235		236		234						
b	26734	**378**	26356	**383**	25973	**379**	25594	**379**	25215				
Differenz	229		233		233		233		228				
c	26505	**382**	26123	**383**	25740	**379**	25361	**374**	24987	**383**	24604	**382**	24222
Differenz	241		241		234		238		243		241		232
d	26264	**379**	*	**379**	25506	**383**	25123	**379**	24744	**381**	24363	**373**	23990
Differenz	243		241		249		249		249				
e	26021	**381**	25640	**379**	25257	**383**	24874	**379**	24495				
Differenz			250		246		245						
f			25390	**379**	25011	**382**	24629						
Differenz			240										
g			25150										
Differenz			238										
h	25293	**381**	24912										

* Die Stelle, an welcher diese Bande liegen müßte, zeigt ein Intensitätsmaximum; ein Kopf ist nicht festzustellen.

In den die Zeilen bildenden Serien — wir wollen sie Längsserien nennen, weil sie die ganze Länge des betrachteten Gebietes

durchlaufen — ist die erste Differenz schon konstant, im Mittel 380,5, die zweite Differenz, deren Konstanz das Deslandressche Gesetz fordert, also gleich Null. In den Kolonnen, den Querserien, wächst hingegen die erste Differenz zunächst, um dann, wie man aus der zweiten Kolonne noch ersieht, wieder zu fallen. Bei der Kürze der Serien verlohnt es sich jedoch nicht, eine Diskussion des Deslandresschen Gesetzes vorzunehmen. Andere Anordnungen, von denen bei einigen die in den Kolonnen stehenden Serien mit dem Deslandresschen Gesetze noch ein wenig besser im Einklang stehen, erhält man leicht durch geeignete Verschiebung der Zeilen, z. B. wenn man die Zeile *b* um eine Stelle nach rechts, *c* um zwei Stellen in der gleichen Richtung verschiebt, so also, daß b_1 jetzt unter a_2, c_1 unter b_2 usw. zu stehen kommt. Mir scheint jedoch die gegebene Anordnung diesen anderen vorzuziehen zu sein, weil sich hier in den Querserien immer die im Aussehen sich entsprechendsten Banden zusammenfinden.

Das auffallendste Merkmal des zweiten Hauptteiles, des ganzen langwelligen Gebietes des Spektrums, besteht in einem wellenförmigen Intensitätsverlauf, welchen die Kurve *I* der Figur 3 der Tafel — die Ordinaten sind den Intensitäten proportional — graphisch wiedergibt. Es ist wohl zu bemerken, daß Bandenköpfe und Verlauf der Intensität in den einzelnen Banden in dieser Kurve nicht zur Darstellung kommen, sondern nur das An- und Abschwellen der Gesamtintensität; Abbildung 2 der Tafel gibt z. B. vier solcher Intensitätswellen. Jede Welle setzt sich zusammen aus mehreren nach Rot abschattierten Banden, welche meist in unscharfe Linien, die teilweise wieder zu einzelnen Streifen zusammentreten, aufgelöst sind, und deren Köpfe oft in ihrer Lage sehr unbestimmt sind oder sich nur schwach vom Grunde abheben. Der wellenförmige Verlauf der Gesamtintensität verleiht dem Selenspektrum vor allen anderen Spektren ein ganz charakteristisches Gepräge. Von den mir bekannten Spektren scheint mir nur das Schwefel- und Borbandenspektrum ähnliche Verhältnisse zu bieten. Die Bandenköpfe, die man im Grünen und Gelben im Spektroskop wahrzunehmen glaubt, und welche von Salet und anderen als solche gemessen worden sind, sind nichts anderes als Stellen maximaler Helligkeit in den Intensitätswellen.

Auch für diesen zweiten Teil des Spektrums habe ich Seriensysteme aufgestellt. Wegen des verhältnismäßig großen Fehlers der Messungen war jedoch von vornherein ein ziemlich weiter

Spielraum gegeben. Ich glaube deshalb, die Berechtigung der aufgestellten Gesetzmäßigkeiten am besten zu erweisen, wenn ich auch in Kürze den Weg darlege, auf welchem ich zu ihnen gekommen bin.

Aus der ersten Spalte der Tabelle des Bandenspektrums scheint hervorzugehen, daß bei Unterdrückung einiger weniger, die Abstände der übrigen aufeinanderfolgenden Bandenköpfe in Schwingungszahlen gemessen, ziemlich gleichmäßig nach dem roten Ende hin wachsen, und daß sich demnach aus ihnen eine einzige Serie mit konstanter zweiter Differenz bilden ließe. Allerdings müßte man sich dann eine ganze Reihe von Banden ergänzt denken, deren Köpfe eben nicht mehr so stark und deutlich ausgebildet sind, um auf den Films genügend hervorzutreten. Trägt man nun, wie es in Figur 3 der Tafel geschehen ist, als Abszissen die Schwingungszahlen der Bandenköpfe, als Ordinaten die Abstände der aufeinanderfolgenden Köpfe immer in ihrer Mitte — in Überhöhung — auf, so müßten, falls diese sämtlichen Bandenköpfe eine einzige Serie mit konstanter zweiter Differenz bildeten, die in dieser Weise aufgetragenen Abstände der Bandenköpfe nahezu ein Stück einer Parabel bilden. Man sieht aber sofort, daß das nicht der Fall ist, daß man vielmehr zunächst mindestens zwei Serien annehmen muß; die erste bestände aus den Banden von 23500 bis 18600; die Abstände wachsen hier nach dem roten Ende zu. Der zweiten Serie gehörten die Banden der vier letzten Intensitätswellen im Gelben an; in dieser Serie nehmen die Abstände der Bandenköpfe nach dem roten Ende, wenn auch nur sehr mäßig, ab. Auch das Aussehen dieser beiden Teile berechtigt zu einer solchen Scheidung; denn gerade in den vier gelben Wellen sind die Bandenköpfe gleichmäßiger ausgebildet und deutlicher definiert als in dem Gebiete von 23500 bis 18600.

Bei dieser Spaltung darf man aber nicht stehen bleiben. Man wird versuchen müssen, durch Zerlegung der einen Serie in jedem der beiden Gebiete in mehrere Serien, in welchen dann immer die im Charakter sich entsprechendsten Banden zusammenzufassen sind, bessere Übereinstimmung mit dem Deslandresschen Gesetze zu erzielen. Da aber im Gelben wesentliche Unterschiede im Aussehen der Banden nicht vorhanden sind, so bleibt hier nur übrig, das System als das wahrscheinlichste anzugeben, in welchem sich die Serien noch am besten dem Deslandresschen Gesetze anschmiegen. Das ist der Fall, wenn man die Bandenköpfe überschichtig nimmt, also die folgenden beiden Serien bildet:

Bandenköpfe im Gelben.

A	Δ_1	Δ_2	B	Δ_1	Δ_2
18518			18471		
421	97	−1	378	93	−6
323	98	−2	279	99	−4
223	100	0	176	103	9
123	100	8	18082	94	0
18031	92	−1	988	94	−6
938	93	−5	888	100	1
840	98	−2	789	99	5
740	100	7	695	94	−6
647	93	1	595	100	10
555	92	−4	505	90	−7
459	96	−1	408	97	1
362	97	2	312	96	7
267	95	1	223	89	−5
173	94	−3	129	94	−2
17076	97		17033	96	

Den noch bleibenden Spektralbezirk (23500—18600) möchte ich zunächst noch weiter trennen in seinen blauen (23500—21000) und grünen Teil (21000—18600). Dafür spricht vor allem der ganz verschiedenartige Verlauf der Intensitätskurve und die ungleiche Gruppierung der Banden in diesen beiden Gebieten (vgl. Figur 3 der Tafel); auch der Charakter der Bandenköpfe ist nicht ganz übereinstimmend. Im Blauen sind fast immer in dem nach dem kurzwelligen Ende hin gelegenen Teile jeder Intensitätswelle drei Bandenköpfe zu konstatieren, und man kann ein Seriensystem so aufstellen, daß jede Welle eine Querserie bildet, jede Längsserie aber aus jeder Intensitätswelle eine und nur eine Bande herausnimmt, also folgendermaßen:

Bandenköpfe

Die Nummern der Kolonnen geben zugleich die Nummern

	20	Diff.	19	Diff.	18	Diff.	17	Diff.	16	Diff.	15	Diff.	14	Diff.	13	Diff.	12	Diff.
r	23515										22920				22698			
Differenz	**15**										**21**				**24**			
s	23500	113	23387	120		120	23147				22899	118	22781	107	22674			
Differenz							**18**				**18**		**21**		**30**			
t			4×19		23241	112	23129	123	23066	125	22881	121	22760	116	22644	112	22532	116
Differenz					**17**		**21**				**22**				**19**		**19**	
u					23224	116	23108				22859				22625	112	22513	
Differenz																		
v			23311															
Differenz			**22**															
w			23289															

Auch der grüne Teil des Spektrums (21000—18600) läßt sich leicht in mehrfacher Weise in Teilserien zergliedern; ich kann jedoch keinen Grund finden, hier irgend einem System den Vorzug zu geben. Überhaupt möchte ich auch die beiden zuletzt angegebenen Seriensysteme mehr als Beispiele einer auf dem Deslandresschen Gesetze beruhenden Gruppierung betrachten, der andere Anordnungen, welche sich ohne weiteres ergeben, vielleicht gleichberechtigt zur Seite stehen. Die Unbestimmtheit und das Fehlen vieler Köpfe macht eine endgültige Entscheidung unmöglich. Immerhin ist durch diese Darlegungen erwiesen, daß sich die gesetzmäßige Lagerung fast aller Banden in erster Annäherung durch die Deslandressche Formel zum Ausdruck bringen läßt. Es bleiben im langwelligen Teil noch einige Banden übrig, die man als Bruchstücke von Serien auffassen kann, welche ähnlich wie die vorherbeschriebenen verlaufen (vgl. die Tabelle bei 19450 und 17000). Die Köpfe der Banden auf der Grenze des Blauen und Violetten (23500—24500) sind wohl infolge der Übereinanderlagerung der zwei verschiedenen hier zusammenstoßenden Seriensysteme derart verschwommen, daß schon der Versuch, überhaupt irgendwelche Serien aufstellen zu wollen, zwecklos erscheint; ähnliches gilt für das Gebiet von 18500—19300.

Eine Aufnahme am großen Gitter, die von 3700—4450 Å reicht, zeigt das Spektrum vollständig in Linien aufgelöst. Trotz der bedeutend größeren Dispersion wäre es jedoch wohl kaum möglich, auch nur die Köpfe einer Serie der ultravioletten Banden genauer zu messen, da sie in dem Liniengewirre nicht präzis bestimmt sind. Stückweise sind die Linienserien, die von den Bandenköpfen aus-

im Blauen.

der Wellen der Intensitätskurve in Abbildung 3 der Tafel.

11	Diff.	10	Diff.	9	Diff.	8	Diff.	7	Diff	6	Diff.	5	Diff.	4	Diff.	3	Diff.	2	Diff.	1
		22328								21856										
		22								**23**										
22416	110	22306	121	22185	111	22074	113	21961	124	21833				21596	125	21471	120	21351		
		21		**14**		**23**		**30**		**27**				**23**		**27**		**25**		
		22285	114	22171	120	22051	120	21931	125	21806	115	21691	118	21573	129	21444	118	21326	110	21216
				35		**29**		**23**		**30**		**25**		**29**		**23**				**28**
				22136	114	22022	114	21908	132	21776	110	21666	122	21544	123	21421				21188
										25										**29**
										21751										21159

laufen, vollkommen übersichtlich ausgebildet. Nach dem roten Ende zu treten Köpfe überhaupt nicht mehr hervor und man hat nur ein trostloses Gewirre von Linien vor sich. Nur der wellenförmige Intensitätsverlauf kommt schwach zum Vorschein. Ein kontinuierlicher Grund ist auf der Aufnahme nicht vorhanden. Im allgemeinen scheint das Selenspektrum ungefähr dem Schwefelspektrum[21]) zu entsprechen; die Ähnlichkeit mit dem Borspektrum geht hingegen hinsichtlich der Intensitätswellen, die beim Borspektrum[22]) einen kontinuierlichen Hintergrund bilden, bei größerer Dispersion verloren.

Zu der Aufnahme war eine Expositionszeit von 5 Stunden nötig; bei der gleichen Lichtstärke hätte man am kleinen Gitter (1 m Radius) ungefähr $1\,^1/_4$ Stunde exponieren müssen, während die Expositionszeit für den Eisenbogen für dieses Gebiet wenigstens an beiden Gittern dieselbe ist. Man kann daraus ersehen, wie sehr die Auflösung der Banden mit größerer Dispersion für die Expositionszeit in Rücksicht gezogen werden muß.

Über das Flammenspektrum läßt sich noch folgendes sagen: Alle Bandenköpfe, die mit Sicherheit festgestellt werden konnten, finden sich auch im Bandenspektrum der Vakuumröhre wieder; es waren jedoch fast nur die Banden des ultravioletten Teiles gut sichtbar. Der wellenförmige Intensitätsverlauf ist für das Flammenspektrum nahezu der gleiche wie für das Geißlerrohrspektrum, jedoch sind die Intensitätsmaxima weit weniger scharf ausgeprägt; für das Gebiet 4500—4700 Å ist der Verlauf ein etwas anderer. Zum großen Teil sieht das ganze Spektrum kontinuierlich aus; unter der Lupe betrachtet löst es sich in unscharfe Linien auf. Die Liniengruppe im Ultravioletten und die Linien des Spektrums VI fehlen.

§ 11. *Tabelle der Selenbanden in der Vakuumröhre und in der Flamme.*

Bemerkungen.

1. Oberhalb 4100 Å ist ein besonderer Charakter der Bandenköpfe nicht mehr angegeben. Die Bandenköpfe im Gebiete 4100 bis 4730 Å sind sämtlich unscharf. Die Köpfe im Blauen treten nur dann einigermaßen kräftig aus dem scheinbaren kontinuierlichen Untergrunde hervor, wenn sie mit einem Minimum der Intensitätskurve zusammenfallen; etwas stärker treten sie im allgemeinen im Grünen und Gelben hervor. Über den Charakter der Bandenköpfe im Grünen und Gelben wird man sich am besten an Hand der Abbildung 2 der Tafel orientieren können.

2. Die Intensitäten des Geißlerrohrspektrums sind nach zwei

Aufnahmen — für den kurzwelligen Teil bis 4700 Å nach einer kürzer exponierten — angegeben.

3. Die Bandenköpfe im Flammenspektrum sind sämtlich ziemlich unscharf.

Differenz	$\lambda^{-1}.10^8$	λ	Vakuumröhre	Flamme	Serie	Differenz	$\lambda^{-1}.10^8$	λ	Vakuumröhre	Flamme	Serie
	26974	3707,3	4 u	—	a_1		23387	4275,8	6	—	s_{19}
	734	40,3	2 u	—	b_1	4 × 19	311	89,9	4	—	v_{19}
	653	51,9	3	—	—	22	289	93,8	4	—	w_{19}
	591	60,7	6 u	2	a_2	2 × 24	241	4302,7	6	—	t_{18}
	505	72,5	2 u	1	c_1	17	224	05,8	5	—	u_{18}
	356	94,2	5	3	b_2	4 × 19	147	20,2	4	—	s_{17}
	264	3807,5	3 u	—	d_1	18	129	23,4	4	—	t_{17}
	209	15,5	7	4	a_3	21	108	27,5	6	—	u_{17}
	123	28,1	6 u	4	c_2	5 × 20	006	46,6	6	—	t_{16}
	021	43,1	2 u	—	e_1	4 × 21	22920	63,0	5	—	r_{15}
	25973	50,1	7 s	5	b_3	21	899	67,0	5	—	s_{15}
	828	71,8	5	—	a_4	18	881	70,4	6	—	t_{15}
	740	85,0	7 u	6	c_3	22	859	74,6	5	—	u_{15}
	640	3900,3	4	3	e_2	4 × 19	781	89,6	4	—	s_{14}
	594	07,2	6 u	4	b_4	21	760	93,7	5	—	t_{14}
	506	20,6	7 u	5	d_2	3 × 21	698	4405,7	3	—	r_{14}
	390	38,6	2	—	f_2	27	674	10,4	4	—	s_{13}
	361	43,1	7	6	c_4	30	644	16,1	5	—	t_{13}
	293	53,7	2 u	—	h_1	19	625	19,9	4	—	u_{13}
	257	59,3	5 u	4	e_3	4 × 23	532	38,1	5	—	t_{12}
	215	65,9	4 u	—	b_5	29	513	41,9	5	—	u_{12}
	150	76,2	2 u	—	g_2	4 × 24	416	60,0	4	—	t_{11}
	123	80,4	8	6	d_4	4 × 22	328	78,6	4	—	s_{10}
	011	98,2	2 u	—	f_3	22	306	83,0	5	—	t_{10}
	24987	4002,0	5 u	6	c_5	21	285	87,3	5	—	u_{10}
	912	14,1	4 u	3	h_2	4 × 25	185	4507,6	4	—	t_9
	874	20,3	6	6	e_4	14	171	10,4	5	—	u_9
	744	41,3	7	7	d_5	35	136	17,5	6	—	v_9
	629	60,2	2	—	f_4	2 × 30	074	30,3	4	—	t_8
	604	64,4	5 u	—	c_6	23	051	34,9	6	—	u_8
	542	74.7	3 u	—	—	29	022	40,9	5	—	v_8
	495	82,4	7 u	—	e_5	2 × 31	21960	53,7	4	—	t_7
	363	4104,5	5	—	d_6	29	931	59,8	4	—	u_7
	286	17,5	5	—	—	28	908	64,5	4	—	v_7
	264	21,4	2	—	—	2 × 26	856	75,4	4	—	s_6
	222	28,4	5	—	e_7	33	833	80,3	3	—	t_6
	159	39,3	5	—	—	27	806	85,8	4	—	u_6
	129	44,4	4	—	—	30	776	92,1	4	—	v_6
	093	50,6	6	—	—	25	751	97,4	5	—	w_6
	23990	68,5	6	—	d_7	2 × 30	691	4610,1	5	—	u_5
	868	89,7	5	—	—	25	666	15,6	5	—	v_5
	835	95,0	6	—	—	3 × 23	596	30,5	4	—	t_4
	739	4211,4	6	—	—	23	573	35,5	5	—	u_4
	685	22,1	3	—	—	29	544	41,6	5	—	v_4
	666	25,4	5	—	—	3 × 24	471	57,5	4	—	t_3
	622	33,3	6	—	—	27	444	63,3	5	—	u_3
	515	52,5	3	—	r_{20}	31	421	68,9	4	—	v_3
15	500	55,3	5	—	s_{20}	2 × 35	351	83,7	4	5	t_2
6 × 19						25					

Differenz	$\lambda^{-1}.10^8$	λ	Vakuum-röhre	Flamme	Serie	Differenz	$\lambda^{-1}.10^8$	λ	Vakuum-röhre	Flamme	Serie
	21326	4689,2	5	5	u_2		18763	5329,5	2	—	—
4 × 27	216	4713,3	4	5	u_1	40	723	41,1	3	—	—
28	188	19,7	4	—	v_1	4 × 40	562	87,3	6	—	—
29	159	26,6	3	—	w_1	44	518	5400,2	5	—	*A*
3 × 34	055	49,4	5	—	—	46	472	13,7	4	—	*B*
35	020	57,2	5	—	—	51	421	28,5	4	—	*A*
32	20988	64,4	5	—	—	43	378	41,2	3	—	*B*
30	958	71,4	5	—	—		346	50,9	2	—	—
3 × 31	865	92,6	6	—	—	55 {	323	57,7	5	—	*A*
3 × 27	784	4811,4	4	—	—	44	279	70,7	6	—	*B*
36	748	19,6	6	—	—		236	83,5	5	—	—
31	716	27,0	5	—	—	56 {	223	87,6	7	—	*A*
26	690	33,2	5	—	—	47	176	5501,7	7	—	*B*
32	658	40,6	5	—	—		134	14,4	6	—	—
30	628	47,7	5	—	—	53 {	123	17,8	6	—	*A*
30	598	54,8	4	—	—	41	082	30,3	6	—	*B*
3 × 30	507	76,4	4	—	—	51	031	45,9	5	—	*A*
5 × 35	334	4917,8	3	—	—		025	47,7	5	—	–
35	299	26,3	2	—	—	43 {	17988	59,2	4	—	*B*
30	269	33,7	3	—	—	50	938	74,8	5	—	*A*
41	228	43,7	5	—	—	50	888	90,3	6	—	*B*
42	186	54,0	4	—	—	48	840	5605,5	6	—	*A*
33	153	61,9	5	—	—	51	789	21,5	7	—	*B*
35	118	70,7	5	—	—	49	740	36,8	6	—	*A*
36	082	79,5	4	—	—	45	695	51,3	6	—	*B*
5 × 35	19908	5023,2	2	—	—	48	647	66,7	5	—	*A*
36	872	32,2	4	—	—	52	595	83,4	5	—	*B*
39	833	42,0	5	—	—	40	555	96,5	4	—	*A*
32	801	50,3	6	—	—	50	505	5712.5	5	—	*B*
36	765	59,5	5	—	—	46	459	27,7	6	—	*A*
5 × 36	585	5106,0	2	—	—	51	408	44,4	6	—	*B*
26	559	12,7	3	—	—	46	362	59,6	5	—	*A*
45	514	24,5	4	—	—	50	312	76,2	4	—	*B*
37 {	489	31,2	3	—	—	45	267	92,0	3	—	*A*
36 {	477	34,2	5	—	—	44	223	5806,3	2	—	*B*
38 {	453	40,5	5	—	—	50 {	204	12,7	2	—	—
35 {	439	44,2	6	—	—	51 {	173	23,1	1	—	*A*
37 {	418	49,9	5	—	—	44 {	153	29,8	2	—	—
	402	54,0	6	—	—	47 {	129	38,1	2	—	*B*
36	366	63,6	5	—	—	53 {	106	45,7	2	—	—
7 × 37	103	5234,7	4	—	—	53 {	076	56,1	2	—	*A*
37	066	44,0	5	—	—	43 {	053	64,3	2	—	—
3 × 31	18973	70,6	5	—	—	48 {	033	71,1	1	—	*B*
32	941	79,5	5	—	—		005	80,6	1	—	—
43	898	91,6	4	—	—						
35											

§ 12. *Zusammenstellung der Resultate.*

1. Die Wellenlängen der Linien der Geißlerrohrspektren wurden mit einer wahrscheinlichen Fehlergrenze von 0,07 Å bestimmt. Es ergab sich, daß in der Vakuumröhre der Charakter der Linien wesentlich von der Größe der Funkenstrecke und Kapazität, die Intensität

einzelner Linien hauptsächlich von dem Drucke in der Röhre bedingt ist. Der Einfluß des Druckes ist nur für ein beschränktes Gebiet untersucht worden. Es ist natürlich zu erwarten, daß bei Anwendung niederen oder höheren Druckes als zur Erzeugung des Spektrums I bzw. II erforderlich ist, sich auch noch weitere Änderungen des Geißlerrohrspektrums ergeben werden.

2. Eine starke Selbstinduktion führt das Linienspektrum der Vakuumröhre in das Bandenspektrum über.

3. Die Linien des Funkenspektrums wurden ermittelt.

4. Eine Selbstinduktion bringt die meisten Linien des Funkenspektrums zum Verschwinden; es bleiben sehr schwach einige Linien im langwelligen Teil; neu treten einige Linien des Serienspektrums auf. Der Einfluß der Selbstinduktion kann durch Einschaltung einer Funkenstrecke zum Teil wieder aufgehoben werden.

5. Das Funkenspektrum erwies sich ferner als abhängig vom Elektrodenmaterial.

6. Im Bogen treten nur drei Linien, die erste Hauptgruppe des Serienspektrums auf; dem Bogenspektrum steht das Funkenspektrum mit Selbstinduktion am nächsten.

7. Das Bandenspektrum der Geißlerröhre wurde ausgemessen und die gleichzeitig mit ihm auftretenden Linien bestimmt.

8. Es wurde festgestellt, daß das Selenbandenspektrum ausgezeichnet ist durch einen wellenförmigen Intensitätsverlauf, der aber nicht von einem zweiten, darübergelagerten kontinuierlichen Spektrum gebildet wird, sondern vielmehr mit den Banden selbst in Beziehung steht, welche sich stellenweise gesetzmäßig auf ihn verteilen. Die Köpfe der Banden wurden unter Zugrundelegung des dritten Deslandresschen Gesetzes in vier Gruppen eingeteilt, von welchen die ultraviolette Gruppe dem Aussehen und der Anordnung nach für sich allein steht.

9. Das Flammenspektrum wurde im wesentlichen mit dem Geißlerrohrspektrum identisch gefunden. Die besten Resultate ergaben sich bei Benutzung der Bunsenflamme; in Flammen höherer Temperatur (einfache Gebläseflamme und Leuchtgas-Sauerstoffflamme) wird das Spektrum etwas kontinuierlicher.

10. Ein zweites, bisher nicht bekanntes Bandenspektrum wurde im weiten Teil der Geißlerröhre beobachtet.

11. Es wurde festgestellt, daß Verziehungen der Gelatineschicht der Films häufig auftreten.

12. Von den im käuflichen Selen vorhandenen Verunreinigungen lassen sich Chlor und Schwefel leicht spektroskopisch nachweisen.

Für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Anfertigung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Kayser, meinen herzlichsten Dank aus.

Anmerkungen.

1) J. Plücker and J. W. Hittorf, Phil. Trans. **I.** 1865. 1—29.

2) G. Salet, Annales de Chimie et de Physique (4) **28.** 1873. 47.

3) G. L. Ciamician, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien **82.** II. 1880. 425—457.

4) A. Ditte, Comptes Rendus **73.** 1871. 622—624.

5) A. de Gramont, Comptes Rendus **120.** 1895. 778 und **127.** 1898. 866.

6) G. Berndt, Annalen der Physik **12.** 1903. 1115.

7) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena, bei Fischer, 1905.

8) F. Exner und E. Haschek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien **110.** IIa. 1901. 964.

9) Dieselben, Wellenlängentabellen der Bogenspektren.

10) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61.** 1897. 641.

11) Böttger, Erdmanns Journal für praktische Chemie **85.** 1862. 393.

12) Werther, Erdmanns Journal für praktische Chemie **88.** 1863. 180—181.

13) Mitscherlich, Pogg. Ann. **121.** 1863. 459—488.

14) Mulder, Erdmanns Journal für praktische Chemie. 1864. 111—113.

15) loc. cit.

16) loc. cit. und G. Salet, Comptes Rendus **73.** 1873. 742—744.

17) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Physik. **III.** 4. Folge.

18) H. A. Rowland, A preliminary table of solar-spectrum wave-lenghts. Chicago 1896.

19) Liveing, Proceedings of the Cambridge Phil. Soc. (3) **9.**

20) H. Konen, Wiedemanns Annalen **65.** 1898. 260.

21) Vgl. J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903.

22) Vgl. G. Kühne, Über das Bandenspektrum des Bor. Inaug.-Diss. Heiligenstadt, bei Brunn, 1906.

Über eine neue kornlose Platte für Lippmann-Photographie.

Von Hans Lehmann.

Auf Grund theoretischer Überlegungen habe ich eine neue Methode der Abstimmung in der Farbenempfindlichkeit der photographischen kornlosen Platte ausgearbeitet, welche an Stelle des bisher üblichen „Isochromatismus" der Platte wenigstens zwei im Spektrum komplementär liegende Empfindlichkeitsmaxima mit bestimmtem relativen Intensitätsverhältnis fordert.[1]) Der Zweck dieser Methode ist hauptsächlich die Erzielung einer höheren Sättigung der Farben in Verbindung mit der gleichzeitigen Wiedergabe von reinem Weiß, ferner einer Erweiterung der Grenzen für die normale Belichtungszeit.

Die Realisierung der soeben genannten Forderung geschah nun bisher auf physikalischem Wege durch Anwendung einer nahezu isochromatischen Platte in Verbindung mit einem geeigneten Filter, welches kraft seiner Absorption die Empfindlichkeitskurve der Platte in der gewünschten Weise deformierte.

Seit einiger Zeit nun hatte ich das Bestreben, die Farbenempfindlichkeit auf rein photochemischem Wege in der Platte selbst auf die richtige Form zu bringen, weil ich mir davon die weiter unten erwähnten Vorteile versprach, ferner suchte ich nach einem möglichst vollkommenen Präservativ gegen die so gefürchteten Quecksilberschlieren auf dem Bilde, Untersuchungen, die von Erfolg begleitet waren und zur Herstellung einer neuen kornlosen Platte führten, welche von der Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München neuerdings in den Handel gebracht wird.

Über die photochemische Abstimmung dieser Platte ist kurz folgendes zu bemerken:

Die Empfindlichkeitsmaxima liegen bei den Wellenlängen 635, 585, 509 und 475 $\mu\mu$. Diese Maxima sind paarweise komplementär: 635 zu 509 und 585 zu 475, wie die von A. König und C. Dieterici angestellten Messungen zeigen,[2]) und zwar gelten diese Verhältnisse streng für Gaslicht. Letztere Tatsache kommt aber infolge der etwas flachen Maxima um 509 und 475 $\mu\mu$, sowie infolge einer geeigneten Wahl des Intensitätsverhältnisses aller vier Maxima praktisch nicht zur Geltung, was sich durch eine etwas zu rötliche Färbung des ganzen Bildes ausdrücken würde.

Es verschmelzen ferner schon bei normaler Exposition 509 und 475 $\mu\mu$ zu einem einzigen Maximum bei 492 $\mu\mu$; das gleiche gilt für 635 und 585 $\mu\mu$, welche Maxima bei normaler Exposition zu einem einzigen bei 610 $\mu\mu$ zusammenfallen. Es wirken also die beiden Maxima um 610 und 492 $\mu\mu$, welche nach König und Dieterici ebenfalls komplementär sind, aber für Sonnenlicht.

Der Erfolg des Verfahrens ist also der, daß bei kurzer sowohl als auch bei langer Exposition die Farbenwerte einschließlich des Weiß richtig wiedergegeben werden, und zwar derart, daß mit Zunahme der Belichtungszeit die Sättigung der Farben abnimmt.[3])

Mit den Eigenschaften jedoch, welche für meine Methode der Abstimmung charakteristisch sind, vereinigt die neue Platte zwei weitere Vorzüge, die sie gegenüber meinem älteren Verfahren mit dem Filter besitzt: Sie hat eine mehr als *zehnmal höhere Empfindlichkeit* und eine damit Hand in Hand gehende bessere Gradation; zweitens besitzt sie eine sehr *große Unempfindlichkeit gegen Quecksilber*, derart, daß die gefürchteten Schlieren auf dem Bilde bei Benutzung geeigneter Kassetten überhaupt nicht mehr auftreten, ohne daß dabei die Reinheit des Quecksilbers einen mittleren Grad zu übersteigen braucht.

Für die Ausübung der Lippmann-Photographie mit Hilfe der neuen Platte haben sich nun folgende Änderungen und Ergänzungen des Verfahrens nötig gemacht:

1. Als *Filter* vor dem Objektiv kommt nunmehr nur noch eine das Ultraviolett absorbierende Substanz in Betracht. Hierzu ist am besten eine wässerige Äskulinlösung 1 : 7000 in 5 mm Dicke geeignet. Es lassen sich auch Gelatinetrockenfilter von Äskulin herstellen. — Selbstverständlich kann man auch wieder zu irgendeinem schwachgefärbten Kompensationsfilter greifen, um einen mehr oder weniger von der Natur abweichenden Farbeneffekt zu erzielen.

2. Als Anhaltspunkt für die *Belichtungszeit* ergab sich folgende Tabelle, die sich auf eine Landschaftsaufnahme bei Sonnenschein bezieht:

Blendenöffnung	F/3	F/3,5	F/4	F/4,5	F/5	F/6
Belichtungszeit in *Sekunden* . .	6	8	11	14	17	25

Als Objektiv verwendet man am besten eines der modernen lichtstarken Universalobjektive, z. B. C. Zeiß Tessar F/4,5 für Landschaften, Tessar F/3,5 für Porträts, mit welch letzterem man

bei gutem Licht, natürlich im Schatten, nur 15—20 Sekunden zu belichten braucht.

3. Die Farbenempfindlichkeit der Platte habe ich so eingerichtet, daß durch *Fixieren* des Bildes mit 20%igem unterschwefligsauren Natron eine wesentliche Farbenverbesserung erzielt wird. Ich erreichte das dadurch, daß ich die Empfindlichkeit der Platte für das tiefe Rot allein entsprechend erhöhte. Bekanntlich wird der optische Weg durch Ausfixieren der nichtreduzierten Silbersalze wesentlich geändert, derart, daß alle Nüancen sich nach dem brechbaren Ende des Spektrums verschieben, was sich besonders bei der Wiedergabe von heterogenem Rot bisher störend bemerkbar machte, während eine solche Verschiebung bei Weiß oder wenigstens bei gesättigten Farben überhaupt nicht, bei heterogenem Gelb, Grün und Blau nur ganz schwach zu bemerken ist. Aus diesem Grunde konnte man die Lippmann-Photographien bisher nicht fixieren. Allerdings beeinträchtigte dies ihre Haltbarkeit durchaus nicht, wenn man sie gut auswusch und vor der Einwirkung reduzierender Substanzen schützte. Ich glaube aber, daß das Fixieren der Platte die Haltbarkeit derselben doch besser gewährleistet.

Spektrumphotographien dürfen jedoch nach wie vor nicht fixiert werden, wenn man die richtige Farbenwiedergabe an bestimmter Stelle wünscht.

Außer diesen Änderungen haben sich einige weitere Ergänzungen bzw. Verkürzungen des Verfahrens ergeben, die nicht direkt mit den Eigenschaften der neuen Platte zusammenhängen:

1. Das Berühren der Schichtseite auf der Platte vor der Exposition mit dem Finger, ja auch schon das Überstreichen mit einem weichen Pinsel verursacht immer Flecken auf dem Bilde. Ebenso ist eine bereits mit Quecksilber in Berührung gewesene unbelichtete Platte unbrauchbar. Dagegen ist es vorteilhaft, die Schichtseite vor dem Entwickeln mit einem weichen Pinsel zu säubern. Das bisher übliche Abreiben mit Leder ist überflüssig und bringt die Gefahr der Beschädigung der Schicht mit sich.

2. Wie schon Valenta erwähnt, ist die Dosierung des *Ammoniaks im Entwickler* von großer Wichtigkeit.[4]) Valenta bemerkt, daß zuviel Ammoniak einen metallischen Schleier auf dem Bilde erzeugt. Ich fand im Einklang damit, daß mit dem Ammoniakgehalt die Brillanz zu-, die Sättigung der Farben dagegen abnimmt. Ich entwickle daher Spektrumbilder nur etwa mit halbsoviel

Ammoniak als Mischfarbenbilder und erhalte dadurch das Blau und Violett von einer prachtvollen Reinheit und Tiefe.[5])

3. Weitere Versuche zeigten, daß eine Beschleunigung des Trocknens des gewaschenen Bildes unbeschadet der Farbenwiedergabe durch ein *Alkoholbad* geschehen kann. Hierdurch wird das an und für sich schon kurze Verfahren bis auf wenige Minuten abgekürzt.

4. Als Flüssigkeit für die Betrachtungsküvette verwendete man bisher nach Prof. O. Wiener Benzol, welches angenähert dieselbe Brechung besitzt wie Gelatine. Ich fand nun, daß die Reflexionskraft der entwickelten Schichtoberfläche immer etwas größer ist, als aus dem Brechungsexponenten für Gelatine folgen würde. Das rührt von einer immer auftretenden Verunreinigung der Oberfläche her, etwa durch Spuren von Silber usw. Man erhöht daher zweckmäßig die Brechung der Flüssigkeit entsprechend, um die Oberflächenwelle vollkommener zu beseitigen, wodurch eine ganz wesentliche Verbesserung der Farbenwiedergabe erzielt wird. Als geeignete Flüssigkeit fand ich eine Mischung von 12 Teilen Benzol und 4—5 Teilen Schwefelkohlenstoff. Den scharfen Geruch dieser Substanzen kann man durch Zusatz einiger Tropfen Geraniumöls oder Nitrobenzols mildern. — Als Kittmittel für den Glaskeil, welcher die Küvette ersetzen soll, verwendet man natürlich eine Substanz von entsprechender Brechung.

5. Die nach dem Lippmann-Verfahren hergestellten Bilder können selbst dann noch, wenn sie die Farben nicht ganz befriedigend wiedergeben, als Negative für alle gebräuchlichen Positivverfahren der Schwarz-Weiß-Photographie verwendet werden. Hervorzuheben ist hierbei die große Schärfe, ferner die vorzügliche Wiedergabe von Farben- und Helligkeitswerten.

Der wesentliche Vorteil bei der Verwendung der neuen Platte liegt aber in ihrer höheren Empfindlichkeit. Allerdings sind Momentaufnahmen mittels Lippmann-Photographie zurzeit noch nicht möglich; sie kann aber nunmehr hinsichtlich der Belichtungszeit mit dem Dreifarbenverfahren konkurrieren, bei welch letzterem, wie das jetzt allgemein üblich ist, die drei Teilaufnahmen zeitlich hintereinander angefertigt werden.

Zweifellos kann die Lippmann-Photographie, wie sie in ihrer jetzigen Gestalt vorliegt, als das interessanteste, einfachste, kürzeste und billigste photographische Verfahren gelten. Die Begründung dieser Behauptungen ist nicht schwer: Das interessanteste Verfahren

ist die Lippmann-Photographie deshalb, weil man bei ihrem Studium auf eine große Fülle optischer Erscheinungen stößt, die uns das innerste Wesen der Lichtbewegung enthüllen; das einfachste Verfahren aus dem Grunde, weil der Positivprozeß vollkommen fortfällt und die sehr einfachen Manipulationen sich hauptsächlich auf das Belichten und Entwickeln beschränken; besonders aber übertrifft die Lippmann-Photopraphie alle Verfahren an Kürze, denn vom Einlegen der Platte bis zur Projektion des farbigen Bildes verstreicht selbst bei mäßiger Übung kaum ein Zeitraum von 10 Minuten. Da man zur Herstellung eines farbigen Bildes, das selbst für die Projektion geeignet ist, lediglich einer einzigen Platte bedarf, so ist die Lippmann-Photographie auch ein sehr billiges Verfahren: ein Bild vom Format 6 × 9 kostet 20 Pfennige, ein solches vom Format 9 × 12 35 Pfennige.

Die zur Herstellung der neuen Platten nötigen Vorarbeiten wurden vom Zeiß-Werk in Jena unterstützt.

Anmerkungen.

1) H. Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie etc. Freiburg i. Br., C. Troemer, 1906. S. 17 ff.

2) A. König, Gesammelte Abhandlungen zur physiologischen Optik. 1903. S. 263.

3) Die theoretischen Grundlagen dieser Erscheinung gedenke ich in einem späteren Aufsatz etwas ausführlicher darzulegen, besonders was die Wiedergabe des *Weiss* betrifft.

4) E. Valenta, Die Photographie in natürlichen Farben etc. Halle 1894. S. 71.

5) Auch über diese Erscheinung wird demnächst eingehender berichtet werden.

Jena, im Mai 1907.

(Eingegangen am 24. Mai 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

C. G. Schillings. Der Zauber des Elelescho. 496 S. mit 318 Abbildungen. Leipzig, R. Voigtländer, 1906.

Das vorliegende, interessante und prächtig ausgestattete Werk schließt sich würdig dem ersten Buch des Verf. an („Mit Blitzlicht und Büchse"), das wir vor einiger Zeit an dieser Stelle besprachen. Die photographischen Reproduktionen zeigen aufs neue, was die Kamera im Dienste der Zoologie, Geographie etc. zu leisten vermag. Die hauptsächlich die Tierwelt Afrikas veranschaulichenden Aufnahmen stellen, wie die früheren, Natururkunden von größtem Werte dar. „Was die Buchdruckerkunst ist für den Gedanken, das ist die Photographie für die Erscheinung" schrieb kürzlich treffend ein bekannter Photochemiker (E. König in seinem „Handbuch der Photochemie"). Möge das anregend geschriebene Werk dazu beitragen, die Erkenntnis der Wahrheit jenes Wortes in weiten Kreisen zu vertiefen! K. Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Dr. Statius, Brünger & Co., Berlin-Friedenau. Prospekt über photographische Papiere.

C. A. Steinheil, München. Katalog über Steinheil-Objektive und Nettel-Kameras.

Dr. R. Krügener, Frankfurt a. M. Spezialliste F über photographische Präparate.

Arthur Grohmann, Braunschweig. Prospekt über Quecksilberdampflampen.

Spindler & Hoyer, Göttingen. Preisliste XVII. Apparate für luftelektrische Messungen.

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. Ausführlicher Katalog über elektrische Meßinstrumente für Laboratorien.

Nachrichten der Vereinigten Fabriken Photographischer Papiere, Dresden-A. Monatsschrift.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft. 9

Der rote Teil des Eisenbogenspektrums.

Von Ernst August Kochen.

Einleitung.

Die Photographie im Dienste der Spektroskopie.

Die Entwicklung der kinetischen Gastheorie und der theoretischen Chemie führte zur allgemeinen Annahme des Molekels und seines gesetzmäßigen Aufbaues aus Atomen, sowie zu der Vorstellung von der jedem Molekel eigentümlichen Atombewegung. Das Studium der Atombewegung schien ungemein fruchtbar zu sein, um einen Aufschluß über die Kräfte zwischen den Atomen und die Konstitution der Materie zu erlangen. Man war überzeugt, daß hierzu die Spektralforschung die besten Erfolge zeitigen würde. Denn ein Zusammenhang zwischen den Ätherschwingungen, wie sie uns die Spektrallinien zeigen, und den Schwingungen der Atome war unverkennbar. Daher wandte sich in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Spektralanalyse von ihrer ursprünglichen Aufgabe, eine Stütze oder einen Ersatz der chemischen Analyse zu bilden, einer Aufgabe, die sie heute fast nur noch bei der Untersuchung von Himmelskörpern und der seltenen Erden erfüllt, dem weit wichtigeren Ziele zu, die Kenntnis der intramolekularen Vorgänge zu vermitteln. Man suchte nach gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Linien eines Elementes, wie auch zwischen den Spektren verschiedener Elemente und Verbindungen, wohin auch noch das Streben der modernen Spektroskopie geht. Zu diesem Ende mußte man aber viel genauere Messungen erzielen, als man sie bis dahin hatte erreichen können. Dies wurde ermöglicht durch die Erfindung des Konkavgitters von Prof. Rowland, die gerade in jene Zeit fiel, und insbesondere durch den außerordentlichen Aufschwung, den damals die photographische Technik genommen hatte. Die Anwendung des Konkavgitters war wegen der großen Dispersion und der Schärfe der erzeugten Spektra, sowie wegen des Wegfalls aller Linsen mit ihrer Absorption gewisser Strahlen, ihrer sphärischen und chromatischen Aberration von wesentlicher Bedeutung. Sodann

bot die Einführung der Trockenplatten zur photographischen Aufnahme der Spektra einen ungeahnten Vorteil vor der Anwendung der nassen Platten oder gar der okularen Messungen in der exakten und dauernden Wiedergabe, der Möglichkeit einer sehr genauen Wellenlängenbestimmung und der Ausdehnung des der Untersuchung zugänglichen Gebietes. Diese Ausdehnung lag zwar zunächst nur auf der Seite der kürzeren Wellenlängen infolge der größeren Empfindlichkeit der Platten für diese Strahlen. Bald jedoch war man auch imstande, im Spektrum höherer Wellenlängen zu photographieren infolge der praktischen Verwertung des von H. W. Vogels entdeckten Prinzips der optischen Sensibilisatoren, der Erscheinung, daß sich die Platten durch Baden in absorbierenden Farbstoffen für die Absorptionsgebiete dieser Farbstoffe empfindlich machen lassen. Es gibt in der Tat eine ganze Reihe von Farbstoffen, die es gestatten, die Platten für beliebige Teile des Spektrums bis ins Ultrarote hinein empfindlich zu machen, und es sind auch sehr viele Versuche in dieser Hinsicht angestellt worden. Doch beziehen sich diese meist auf das sehr lichtstarke Sonnenspektrum, das man bis weit ins Ultrarote hat photographieren können. Bei den weniger lichtstarken Spektren irdischer Stoffe ist dies noch nicht gelungen. Ein wesentlicher Nachteil der bisher angewandten sensibilisierten Platten lag darin, daß sie nur kurze Zeit haltbar waren, meist nur einige Stunden bis höchstens zwei Wochen. Die länger haltbaren, im Handel befindlichen sog. orthochromatischen Platten, sind nur bis zu den *D*-Linien empfindlich. Von den *D*-Linien aufwärts bot die Photographie immer noch Schwierigkeiten, so daß hier die Kenntnis exakter Wellenlängen erheblich zurückgeblieben ist. Doch ist es in jüngster Zeit der Firma Wratten and Wainwright in Croydon, England, welche auch die ersten Trockenplatten in den Handel brachte, gelungen, Platten herzustellen, welche noch weiter empfindlich sind und sich mehrere Monate halten. Ich habe, einer schätzenswerten Anregung des Herrn Prof. Kayser folgend, mit diesen sog. Wrattens Coulour Sensitive Plates, Pinacyanol bathed, das Eisenspektrum von den *D*-Linien aufwärts bis zur Wellenlänge von 7600 A.-E. photographiert.

I. Anordnung der Apparate und photographische Aufnahmen.

1. Aufstellung und Justierung des Rowlandschen Konkavgitters.[1])

Zwecks Herstellung der Spekralphotographien vertraute mir Herr Prof. Kayser in freundlicher Weise sein großes Rowlandsches

Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und mit 20000 Linien pro inch an. Für dieses war eine neue von Frau Ww. Exzellenz Krupp, Essen, geschenkte Aufstellung bestimmt, die mit der des anderen im hiesigen Institut befindlichen großen Gitters und von Prof. Konen[2]) eingehend beschriebenen bis auf wenige sehr unwesentliche Abweichungen übereinstimmt. Bei der Aufstellung des Gitters und der Kassette wurde die Eigenschaft des Gitters als Hohlspiegel in zweckmäßiger Weise benutzt. Um das Gitter genau in den Abstand seiner Brennweite vom Drehpunkt des den Spalt tragenden beweglichen Armes zu bringen, wurde nach der von Konen angegebenen Weise verfahren. Eine kleine, mit Stanniol beklebte Glasplatte, in welche ein kleiner Spalt eingeritzt war, wurde über den Drehpunkt gestellt und von der Rückseite beleuchtet. Die genau vertikale Stellung über dem Drehpunkt wurde mit Hilfe eines in einiger Entfernung aufgestellten Kathetometers bestimmt. Es wurde dann das Gitter mittels der an seinem Gestelle angebrachten Schraubvorrichtungen so lange verschoben und um seine horizontale und vertikale Achse gedreht, bis ein deutliches Spaltbild in dem auf unendlich eingestellten Fernrohr erschien, das in der Mitte der die Kassette tragenden Platte horizontal aufgestellt war. In denselben Abstand vom Drehpunkt mußte die Kassette gebracht werden. Zu diesem Zwecke wurde nach Angabe von Prof. Kayser[3]) eine schwarz entwickelte Platte in die Kassette gelegt. An der einen Seite war ein kleines Kreuz eingeritzt, an der anderen in gleichem Abstande von der Mitte ein Fensterchen freigemacht. Das Kreuz wurde von der Außenseite beleuchtet und die Kassette verschoben, bis sein Bild im Fensterchen durch eine Lupe scharf zu sehen war. Um nun bequem den Spalt für jede Wellenlänge einstellen zu können, wurde an der Kreisbahn des Spaltes eine Skala nach Wellenlängen angebracht. Dies geschah in der Weise, daß die Stellung und Richtung des Spaltrohres für einige leicht erkennbare Linien, wie für die Natrium- und Lithiumlinien, oder für charakteristische Gruppen aus dem Eisenspektrum ermittelt wurden. Es wurde dann durch Interpolation mittels einer Kurve für alle Wellenlängenintervalle von 100 A.-E. die zugehörige Bogenlänge der Kreisbahn, also die Spaltstellung ermittelt, und ferner für die gleichen Intervalle ebenfalls durch Interpolation die Spaltrichtung in einer Tabelle festgelegt. Hierauf wurde die Höhe des Spaltes ermittelt. Sie war bei der vorzüglichen Aufstellung für alle Stellungen dieselbe. Die Kassette wurde nun bis zu ihrer endgültigen Aufstellung so lange vorsichtig

gedreht, bis das an mehreren Stellen photographierte Eisenspektrum an beiden Seiten der Platte gleich scharf war. Hierbei und bei der Bestimmung des Radius wurde die von Kayser[4]) empfohlene Methode der teilweisen Gitterabblendung mit Erfolg angewandt. Die feinere Justierung erfolgte im übrigen in der üblichen Weise mittels photographischer Probeaufnahmen.

2. Herstellung der Spektralphotographien: Beobachtungen und Aufnahmebedingungen.

Zur Erzeugung des leuchtenden Eisendampfes benutzte ich den galvanischen Lichtbogen zwischen zwei Eisenstäben aus gewöhnlichem Schmiedeeisen von etwa 1 cm Durchmesser. Die Bogenlampe stand in einem mit Türen versehenen Blechkasten, aus dem durch eine kleine runde Öffnung von 2—3 cm Durchmesser das Licht austrat, welches mittels einer Quarzlinse auf den Spalt geworfen wurde. Die Anwendung einer selbstregulierenden Bogenlampe war ausgeschlossen, da die glühenden Eisenstäbe sehr leicht bei der Berührung zusammenschmolzen. Der Strom wurde der im physikalischen Institut zu Bonn befindlichen großen Batterie entnommen. In den Stromkreis war ein Amperemeter eingeschaltet. Die Lampe brannte am besten mit 72 Volt und 10 Ampère. Bei Anwendung einer größeren Stromstärke schmolzen die Stäbe unter Funkensprühen sehr schnell ab. Die Oberflächen der Eisenstäbe überzogen sich stets nach einigem Durchgange des Stromes mit einer schlecht leitenden Oxydschicht, die dann jedesmal mit einer Zange abgehoben werden mußte. Die Verwendung eines Kohle-Eisenbogens, bei dem die fortwährende Regulierung und andere Unbequemlichkeiten weggefallen wären, war jedoch nicht angebracht, da dann die Platte einen kontinuierlichen Grund erhielt. Eine Projektion des Bogens auf den Spalt hätte diesen Übelstand zwar gehoben, die Lichtstärke aber bedeutend geschwächt. Die hier angeführten Beobachtungen haben zum Teil auch Thalen, sowie Kayser und Runge gemacht, die ebenfalls über das Eisenspektrum gearbeitet haben. Thalen zog den Kohle-Eisenbogen vor und beobachtete (er machte okulare Messungen) bei großem Lichtbogen im Augenblick des Erlöschens, wann das Metallspektrum möglichst rein zu sehen war. Auf die genannten Arbeiten werde ich unten zurückkommen. — Die violetten Strahlen des überlagernden Spektrums zweiter Ordnung wurden mittels eines Lichtfilters, das vor den Spalt gestellt wurde, absorbiert. Als solches benutzte ich eine

1 cm dicke Schicht einer verdünnten Kaliumdichromatlösung oder einer ziemlich konzentrierten Lösung von Kaliumferrocyanid (gelbem Blutlaugensalz); auch wurde eine wässerige Lösung von Äsculin, der einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, angewandt. Die Belichtungszeit währte im ersten Teil $^3/_4$ Stunden, bei höheren Wellenlängen von etwa 7000 ab 2 und 3 Stunden. Die letzten Linien zwischen 7500 und 7600 habe ich erst nach 6stündiger Expositionszeit erhalten können. Bei noch höheren Wellenlängen habe ich 12, 16 und 20 Stunden exponiert, aber ohne den geringsten Erfolg. Es scheint, daß hier überhaupt keine Eisenlinien mehr liegen. Ich habe das rote Eisenspektrum jedesmal auf den oberen Teil der Platte geworfen, während ich den unteren abblendete. Nach Beendigung der Belichtung nahm ich das Lichtfilter weg und verschob die Blende so, daß der obere Teil der Platte bedeckt, der untere frei wurde. Ohne an der Lampe etwas zu ändern, photographierte ich dann auf dem unteren Plattenteil bei einer Belichtungszeit von durchschnittlich fünf Minuten das Spektrum zweiter Ordnung, das mir beim Ausmessen als Vergleichsspektrum diente. Die Platten mußten bei vollständiger Dunkelheit in die Kassette gelegt, herausgenommen und entwickelt werden. Am besten geschah dies alles im verdunkelten Raume unter einem lichtdichten Tuche unmittelbar an der Kassette. Ich habe mit dem gewöhnlichen Glyzinentwickler, dem wenige Tropfen einer 10 prozentigen Bromkaliumlösung zugesetzt waren, entwickelt. Die Zeit der Entwicklung konnte nach einiger Übung leicht bemessen werden, sie betrug etwa 10 bis 15 Minuten. Ich erhielt glasklare Platten, welche die Linien sehr scharf wiedergaben. Mit Recht schreiben die Fabrikanten der Platten: „For scientific use and notably spectroscopic invastigations these plates place a new power in the hands of the spectroscopist. The Pinacyanol plate is of even sensitiveness to 7000 A.-U., and a photograph of the iron arc gives greater density at 6500 than at 4500. Moreover the plates are very free from grain and consequently easy to measure.“

II. Bestimmung der Wellenlängen.

1. Die Meßmethode, Angaben über die erzielte Genauigkeit und den Charakter des Spektrums.

Die Messungen wurden auf der Kayserschen Teilmaschine[5]) des Bonner Instituts ausgeführt. Die Wellenlänge jeder Linie ergab

sich aus dem Mittel von vier Ablesungen, die bei je zweimaligem Hin- und Rückgang der Schraube gemacht wurden. Jede Linie wurde zweimal auf verschiedenen Platten gemessen, und wenn die dabei erzielte Genauigkeit zu wünschen übrig ließ, wurde sie zum dritten und eventuell vierten Male bestimmt. Das Mittel aus allen Messungen wurde als Wellenlänge angenommen. Als Normalen benutzte ich die von Kayser angegebenen Eisenlinien.[6]) Ich hatte ihre Wellenlängen zu verdoppeln, da sie auf meinen Platten dem Spektrum zweiter Ordnung angehörten. Es wurde dann jedesmal zwischen den Endnormalen des gemessenen Stückes mittels einer Kurve interpoliert. Eine lineare Interpolation genügte nicht, da das Spektrum nicht überall vollkommen normal ist, und Ungenauigkeiten in der Einstellung, sowie Fehler der Schraube vorhanden sind. — Die angewandte Meßmethode bringt allerdings eine Ungenauigkeit der Resultate mit sich. Denn die Koinzidenz einer Linie mit der ihr theoretisch entsprechenden anderer Ordnung ist meist nicht vollkommen, und zwar rührt dies von Fehlern in der Furchung des Gitters. Diese von Michelson[7]) zuerst theoretisch erwiesene Tatsache wurde dann von Kayser[8]) experimentell bestätigt. Kayser fand bei Anwendung genannter Methode und seiner beiden großen Rowlandschen Konkavgitter Abweichungen, welche die heute für exakte Bestimmungen erstrebte Fehlergrenze von wenigen Tausendsteln der Angströmschen Einheit übersteigen. Er sagt daher: „It seems that the method of coincidences is not applicable for my gratings. — The only possibility of getting a better system of standards seems to lie in the absolute determinations." Sind solche absoluten Bestimmungen, die schon von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden sind, fertiggestellt, so kann eine Korrektion meiner Messungen vorgenommen werden. Vor der Hand schien es immerhin sehr interessant, das Eisenspektrum auch im roten Teil genauer kennen zu lernen, und dazu ist eine besonders exakte Wellenlängenbestimmung nicht erforderlich. Abgesehen von den erwähnten auf der Meßmethode beruhenden etwaigen Ungenauigkeiten wird der höchste absolute Fehler nicht mehr als 0,005 A.-E. betragen, für viele Linien jedoch noch kleiner sein. Es wird am besten ein Urteil über die erreichte Genauigkeit gegeben, wenn ich für ein beliebig herausgegriffenes Stück des Spektrums die einzelnen Messungen anführe (siehe Tabelle S. 13).

Gleichzeitig mit jeder Ablesung wurden mittels der an der Teilmaschine befindlichen Druckvorrichtung Bemerkungen über den

I. Messung	II. Messung	III. Messung	Intensität
6301.781	6301.790		7
02.772	02.782		6
11.724	11.724		1
15.557	15.562		3
16.048	16.048		2
18.267	18.258		6
22.933	22.935		5
35.576	35.591	35.590	6
37.109	37.112		7
39.123	39.121		1

Charakter und die Intensität der Linien gemacht. Doch können die Intensitätsangaben keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Denn sie beruhen auf bloßen Schätzungen, die immerhin sehr subjektiv sind, und dann zeigen photographische Spektralaufnahmen eine gewisse Unsicherheit in der Intensitätswiedergabe infolge der variablen Empfindlichkeit der Platten. In der folgenden Tabelle gilt die Zahl 10 für die stärksten, 1 für die schwächsten Linien. Außer den in der Tabelle verzeichneten Linien zeigen die Platten eine Unzahl ganz schwacher Linien. Diese bilden eine Reihe von Banden, welche wahrscheinlich niederen Temperaturen oder dem Oxyde angehören. Besonders stark treten sie im Anfang des von mir gemessenen Stückes des Eisenspektrums auf. Bei der Wellenlänge von 6000 A.-E. werden sie schwächer, nehmen dann aber wieder zu, um in dem Intervall von 6180—6350 A.-E. das Maximum ihrer Intensität und Zahl anzunehmen. Ich habe diese Linien nicht gemessen, da sie zum Teil zu schwach sind, und die Banden einander meist überlagern, so daß deren Konstitution doch nicht zu ermitteln war. Es ist jedoch möglich, daß einige sehr wenige der gemessenen und in der Tabelle als von der Intensität 1 angeführten Linien in Wirklichkeit nicht dem Linienspektrum des Eisens angehören, sondern eben solche Bandenlinien sind. Ebenso ist es nicht ausgeschlossen, daß die üblichen Verunreinigungen durch ihre stärksten Linien vertreten sind.

2. Tabelle der Wellenlängen.

Wellen-länge	Inten-sität	Bemerkungen	Thalen		Kayser und Runge	Rowland
			Angström	Fievez		
5806.951	1		05.8	05.8	06.83	06.950
09.498	1		08.3	08.0	09.39	09.439
16.554	2		15.5	15.5	16.50	16.601
42.673	1	}				42.600*
44.323	1	} schwach				
46.074	1	}			45.93	46.185*
56.280	1		55.5	55.2	56.24	56.312
59.831	2		58.4	58.5	59.83	59.809
62.555	4		61.4	61.4	62.51	62.582
84.059	2		83.0	82.5	84.05	84.028
5905.871	1		04.4	04.3	05.82	05.895
06.222	1	schwach				
14.362	4	unscharfe Ränder	13.2	13.4	14.32	14.335
16.465	1		15.7	15.6	16.41	16.475
30.353	5	unscharfe Ränder	29.3	28.7	30.25	30.406
34.912	4		33.9	33.0	34.81	34.881
52.994	2		51.6	51.6	52.94	52.943
56.933	1		55.0	56.0	56.85	56.923
75.572	2	scharf	74.6	74.3	75.51	75.575
77.036	2		76.0	76.0	76.93	77.007
83.956	2		82.8	82.7	83.91	83.908
85.020	3		84.2	84.2	84.98	85.040
86.763	1	schwach				
87.274	2		86.2	86.2	87.21	87.290
6003.270	4		02.1	02.0	03.17	03.239
08.180	1	unscharf		06.7	08.14	08.186
08.808	4		07.5	07.3	08.80	08.785
13.733	2				13.68	13.715 Mn
16.876	2				16.87	16.861 Mn
18.224	1				18.20	
20.373	6	unscharfe Ränder	19.1	19.2	20.28	20.401
22.045	3				22.02	23.016 Mn
24.261	7	unscharfe Ränder	23.0	23.0	24.21	24.281
27.266	4	scharf	26.0	26.0	27.22	27.274
42.294	3		41.2	41.1	42.24	42.315
56.193	4		55.1	55.0	56.15	56.227
65.708	6	scharf	64.5	64.5	65.64	65.709
78.698	4		77.6	77.2	78.64	78.710
82.949	1		81.9	81.3	82.84	82.930
85.509	1		84.4	84.0	85.42	85.470
89.788	2		88.5	88.1	89.68	89.787
96.916	1	unscharf	95.7	95.1	96.89	96.880
6102.411	4		01.2	00.8	02.30	02.392
03.424	3		02.2	01.8	03.35	03.400
28.134	3	}	26.8	26.7	28.04	28.124
36.843	7	}	35.6	35.5	36.76	36.829
37.221	2	}			37.06	37.210
37.916	7	}	36.6	36.8	37.84	37.915
41.982	4	} scharf			41.88	41.938 Fe, Ba
48.054	2	}	48.1	46.6	47.96	48.040
51.839	2	}	50.5	50.5	51.78	51.834
57.944	3	}	56.7	56.7	57.87	57.945
63.755	1	}	62.3		63.70	63.765
65.578	2	}	63.8	63.3	65.51	65.577

Wellen-länge	Inten-sität	Bemerkungen	Thalen		Kayser und Runge	Rowland
			Angström	Fievez		
6170.705	4	unscharfe Ränder	69.4	69.8	70.62	70.730 Fe-Ni
73.551	3		72.3	72.3	73.48	73.553
80.424	2		79.3	79.2	80.34	80.420
80.661		Kopf einer nach				
88.261	2	Rotabschattier-	87.1	86.9	88.25	88.210
91.779	8	ten Bande	90.5	90.7	91.70	91.779
6200.529	4	scharf	99.6	99.2	00.46	00.527
13.645	4		12.3	12.4	13.57	13.644
15.354	3	scharf	14.1	15.0	15.29	15.360
19.499	5		18.3	18.2	19.42	19.494
30.942	8		29.7	29.5	30.88	30.943 V-Fe
32.891	4		31.5	31.5	32.83	32.856
40.879	1		39.2	39.0	40 77	40.863
46.583	7		45.4	45.4	46.48	46.535
52.792	7		51.5	51.2	52.71	52.773*
54.497	4		52.2	53.0	54.40	54.456
56.170	1					56.168
56.606	4	scharf	55.3	55.1	56.52	56.572 Ni-Fe
65.378	5		64.1	64.0	65.27	65.348
70.463	3		69.1	69.2	70.39	70.442
80.847	3		79.6		80.74	80.833
91.187	3	unscharf	90.2		91.10	91.184
98.036	4	scharf	96.9	97.0	97.90	98.007
6301.785	7		00.7	00.5	01.61	01.718
02.777	6		01.6	02.0	02.65	02.709
11.724	1		11.0		11.62	11.722
15.560	3		13.9	13.4	15.42	15.517
16.048	2				15.92	16.028
18.263	6	scharf	16.9	17.4	18.16	18.239
22.934	5		21.9	21.6	22.83	22.907
35.586	6		34.3	34.3	35.43	35.554
37.111	7		35.9	36.0	36.97	37.048
39.122	1	unscharf	38.0	38.0	39.17	39.096
44.388	3		43.2	44.0	44.28	44.371
55.293	4		54.0	54.0	55.16	55.246
58.909	3	scharf	57.7	57.3	58.83	58.898
63.112	1		61.2	60.6	63.01	63.090 Cr, Fe
80.985	4		79.7	79.5	80.89	80.958
93.846	9		92.6	92.6	93.63	93.820
6400.330	10		99.0	99.1	00.13	00.217
06.635	1					06.590*
08.305	6		07.1	07.1	08.25	08.233
11.941	7		10.4	10.9	11.83	11.865
20.233	4	unscharf	18.9	19.2	20.23	20.169
21.609	7		20.4	20.6	21.52	21.570
31.085	8		29.9	30.1	30.99	31.066
62.978	4	scharf	61.7	61.7	62.76	62.965
75.882	3		74.6	74.8	75.73	75.846*
82.130	4		80.9	81.0	81.97	82.098*
95.270	9		94.1	94.2	95.13	95.213
96.674	3		96.0	96.1	96.68	96.688
99.184	2		98.0	98.3	99.13	99.168
6501.493	1					01.440*
01.727	1					
01.910	1			00.7	01.77	01.901*
18.621	3		17.3	17.3	18.51	18.599 Fe?

Wellen-länge	Inten-sität	Bemerkungen	Thalen		Kayser und Runge	Rowland
			Angström	Fievez		
6546.502	6		45.1	45.1	46.40	46.479 Ti-Fe
69.456	5	unscharf	67.6	68.2	69.36	69.460
75.268	3	scharf	73.6	74.0	75.19	75.270
93.180	6		92.2	92.2	93.07	93.161
94.118	4			94 3	94.00	94.121
6609.355	3			08.7	09.25	09.360*
34.033	2	unscharf	32.7	32.7	33.90	33.995
63.718	6		62.4	62.3	63.60	63.701
71.632	1					
78.266	7		76.9	76.9	78.14	78.235
84.933	1					
99.412	1			98.1		99.380*
6703.874	2		02.3	02.3		03.820*
05.428	2	unscharf		04.0		05.352*
08.081	1	schwach und un-scharf			08.04	
10.602	1					10.570*
13.426	2			11.9		13.454*
14.061	1					13.993*
15.682	1			14.3		15.635*
16.532	1					16.500*
17.864	1		16.4			17.775*
25.674	1					25.615
26.924	2	unscharf	25.8	25.2		26.925
32.358	1					32.320*
33.472	2			31.8		33.410
45.384	1					45.364*
50.449	5	scharf		48.6	50.36	50.407
53 039	3			50.7		52.965
55.906	1			53.6		55.855*
77.745	1	schwach				
87.133	1					87.100
96.340	1					96.375*
6804.429	2			02.3		{04.258 04.545
07.117	2			05.8		07.103
10.542	2			08.5		10.519
20.742	2	unscharf	18.5	18.5		20.630
28.906	4		27.6	26.4		28.850
37.345	1			35.7		37 268*
39.178	1	unscharf		37.5		39.088*
40.086	1					40.086*
41.662	4			39.9		41.598
42.979	1	unscharf				42.945*
43.997	4			42.1		43.913
55.500	5			53.4		55.419
57.538	1					57.515*
58.500	3		56.0	56.4		58.415*
62 274	1			60.1		62.210*
62.892	1					
86.089	2			84.2		
6903.146	1			01.5		03.120*
17.042	3			15.2		16.948*
33.941	1					33.887*
45.400	5	ziemlich scharf		43.1		45.477*
47.723	1		45.6	45.6		
51.536	3		49.2	48.9		51.518*

Wellen-länge	Inten-sität	Bemerkungen	Thalen		Kayser und Runge	Rowland
			Angström	Fievez		
6977.726	1	schwach				
79.147	4			78.3		79.120*
88.775	1	schwach	87.1	87.1		
7000.210	2					00.155*
16.408	1		14.2	14.9		
16.753	2					
23.313	2			20.7		23.230*
24 426	1	} schwach				24.340*
25.004	1					24.913*
38.584	2					38.500*
68.742	3					68.685*
90.952	2					
7131.266	3					31.204*
33.343	1					33.263*
64.804	3			62.8		
81 649	1	schwach	79.4	80.1		
87.665	5		84.9	85.5		
7207.705	3		04.8	04.9		07.715*
23.396	1	} ziemlich schwach				
40.453	1		37.6	37.6		
89.328	1					
93.397	1			90.1		
7311.676	1					
89.650	2					
7411.371	3					
18.740	1					
46.047	3					
95.405	3					
7511.329	4					
31.465	1	} schwach				
84.151	1					
86.362	2					

III. Vergleich mit anderen Messungen.

1. Thalens Bestimmungen der Eisenlinien nach den Sonnenatlanten von Angström und Fievez und durch mikrometrische Messungen.

Um einen Vergleich mit den beiden bereits vorhandenen Messungen von Thalen[9]) und von Kayser und Runge[10]) zu erleichtern, habe ich diese in vorstehender Tabelle beigefügt. — Thalen hat ein Wellenlängenverzeichnis des Eisenspektrums von 7600—4000 A.-E. aufgestellt, das sich auf frühere Messungen von Angström, Fievez und Vogel stützt. Die Vogelsche Bestimmung kommt hier jedoch nicht in Betracht, da sie die kürzeren Wellenlängen gibt. Angström hatte gemeinsam mit Thalen eine mikrometrische Messung und

vortreffliche Zeichnung des mittels Gitter erzeugten Sonnenspektrums[11]) geliefert. Er unterzog dieses einem Vergleiche mit den Spektren irdischer Stoffe, so auch mit dem des Eisens. Es stellte sich jedoch nachher heraus, daß die Länge des Angströmschen Maßstabes falsch bestimmt worden war. Thalen brachte daher an den Messungen eine Korrektion an. Er suchte nochmals aus dem Sonnenspektrum mit Hilfe der Angströmschen Zeichnungen die Eisenlinien heraus und gab die verbesserten Werte als Wellenlängen an. Ferner verglich er sein prismatisches Eisenspektrum mit dem Sonnenatlas von Fievez,[12]) dessen Messungen und Zeichnungen jedoch nach Thalens Meinung weniger gut sind als die Angströms, welche ihnen zugrunde liegen. Von der Wellenlänge 6392 A.-E. ab, wo Angström nur noch wenige Linien gibt, machte Thalen eigene mikrometrische Messungen. Er benutzte dabei einige der Angströmschen Werte zur Interpolation. Um genauere Resultate zu erzielen, erzeugte er jetzt das Spektrum ebenfalls mit einem Gitter. In ihrer Abhandlung urteilen Kayser und Runge über die Arbeit Thalens: „Soweit die Lichtstärke seines Apparates es gestattete, hat Herr Thalen mit ausgezeichneter Sorgfalt die Eisenlinien aus den Sonnenatlanten herausgesucht“, und schließen sich der Ansicht Thalens an, daß Angströms Bestimmungen denen von Fievez vorzuziehen sind. Einige Linien, die Thalen angibt, habe ich nicht gemessen, andere bei mir vorhandene Linien fehlen bei ihm, besonders im letzten Teil von etwa 6700 ab. Ein Vergleich zeigt, daß Thalens Wellenlängen um durchschnittlich 1—2 A.-E. zu klein sind. Zum Teil rührt dies natürlich auch daher, daß ihnen zu kleine Werte der *D*-Linien zugrunde liegen. Von 7300 an gibt Thalen noch einige Linien an, die ich jedoch nicht mit den meinigen identifizieren konnte. Für heutige Ansprüche sind die Messungen Thalens fast wertlos geworden.

2. Die Wellenlängenbestimmungen von Kayser und Runge durch Winkelmessungen und durch Messungen auf photographischen Platten.

Sehr viel besser als Thalens Bestimmungen sind die Messungen von Kayser und Runge. Die Forderung einer größeren Genauigkeit der Wellenlängenbestimmungen, von der ich einleitend gesprochen habe, war für Kayser und Runge die Veranlassung zu einer Neubestimmung des Eisenspektrums gewesen, welches sie

als Maßstab allen weiteren Messungen zugrunde legen wollten. (Zu diesem Zweck reichte allerdings die erzielte Genauigkeit später bei gesteigerten Ansprüchen nicht aus, so daß neue Messungen notwendig wurden.) Die Autoren benutzten zunächst ein ebenes Reflexionsgitter von Rowland und machten in dem hier in Betracht kommenden Teil des Spektrums Winkelmessungen. So wurden für 60 besonders starke Linien die Wellenlängen ermittelt, die dann nach Rowlands[13]) Angaben kontrolliert wurden, der im Jahre 1887 eine Liste des Sonnenspektrums veröffentlicht hatte. Die zwischen den so gewonnenen Linien liegenden schwächeren haben sie mit Okularmikrometer gemessen. Die Bestimmungen wurden wegen der Lichtschwäche nur bis 6750 durchgeführt. Die Verfasser hatten eine Genauigkeit von 0.1 A.-E. erreicht, als ihnen ein Rowlandsches Konkavgitter von etwa 4 m Krümmungsradius zur Verfügung gestellt wurde. Mit diesem stellten sie nun Photographien auch der Linien höherer Wellenlängen her, und zwar benutzten sie mit Erythrosin oder Azalin sensibilisierte Trockenplatten, die bis 6700 empfindlich waren. Sie versuchten bei Anwendung von Coeruleïn als Sensibilisator noch weiter zu photographieren, aber ohne Erfolg. Zur Ausmessung der Platten hatten sie eine Teilmaschine konstruieren lassen. Als Normalen benutzten sie die von Rowland 1887 angegebenen. Da diesen aber ein falscher Wert der D-Linien, $D_2 = 5896.080$, zugrunde liegt, während heute der von Rowland berechnete Mittelwert aus vier Bestimmungen, $D = 5896.156$, allgemein angenommen ist, so sind die Zahlen von Kayser und Runge zu klein. Ein Vergleich mit meinen Messungen zeigt dies und gibt auch ein Urteil über die Genauigkeit der Messungen von Kayser und Runge, die für alle Linien eine verhältnismäßig gute zu nennen ist. Mit einigen sehr wenigen Ausnahmen haben die Verfasser alle meine Linien gemessen, daneben aber noch eine Reihe der schwachen Bandenlinien. Diese haben sie allerdings nicht photographiert, sondern nur im Fernrohr gesehen. Dennoch genügt ihre Bestimmung mit 0,1 A.-E. Genauigkeit vollkommen.

3. Vergleich mit Rowlands Sonnenlinien.

Schließlich war eine Vergleichung meiner Wellenlängen mit den Eisenlinien aus Rowlands Tabelle des Sonnenspektrums vom Jahre 1896[14]) von Interesse. Sehr viele Linien, die Rowland als Eisenlinien bezeichnet, konnte ich mit den meinigen identifizieren

und so ihren Ursprung von glühendem Eisendampf in der Sonnenphotosphäre bestätigen. Die Sonnenlinie 6518.599, die Rowland nicht bestimmt als Eisenlinie erkannte, scheint doch eine solche zu sein, da ihre Differenz gegen meine Bogenlinie die normale Grenze nicht überschreitet. Zwei Linien (6141.938 und 6363.090) sind bei Rowland mit Barium- bzw. Chromlinien koinzidierende Eisenlinien. Einige Rowlandsche Linien sind aus zweien zusammengesetzt und in der Tabelle mit ihren chemischen Zeichen, durch einen Bindestrich getrennt, angeführt, z. B. Fe-Ni. Die Reihenfolge dieser Zeichen gibt die Lage der von den betreffenden Elementen herrührenden Komponenten an. Die Wellenlängen 6013.715, 6016.861 und 6023.016, denen Linien meiner Liste entsprechen, hat Rowland mit Mn bezeichnet. Möglicherweise habe ich Mangan als Verunreinigung gehabt. Die letzte Linie, die Rowland dem Eisen zuschreibt, hat die Wellenlänge 6855,419. Darüber hinaus und auch vielfach schon vorher habe ich Linien aus seiner Liste aussuchen können, über deren Ursprung er nicht geurteilt hat, und die mit meinen Eisenlinien gut übereinstimmen. Ich habe sie in der Tabelle mit einem Sternchen (*) versehen. Es läßt sich allerdings nicht mit unbedingter Sicherheit entscheiden, daß diese Rowlandschen Linien wirklich *alle* Eisenlinien sind, da man die Möglichkeit der Verunreinigung meines Eisens berücksichtigen muß.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kayser, für seine gütigen Anweisungen, sein freundliches Interesse und Entgegenkommen bei der Ausführung meiner Arbeit meinen aufrichtigen und ehrerbietigsten Dank auszudrücken.

Anmerkungen.

1) Die Aufstellung und Justierung des Rowlandschen Konkavgitters habe ich gemeinsam mit Herrn Jechel, der gleichzeitig spektroskopisch arbeitete, vorgenommen.

2) Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. **1903.**

3) Kayser, Hdb. der Spektroskopie **1.** S. 475.

4) Kayser, Hdb. der Spektroskopie **1.** S. 477.

5) Kayser, Hdb. der Spektroskopie **1.** S. 644.

6) Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. der Physik **3.** 4. Folge.

7) Michelson, On the spectra of imperfect gratings. Astroph. J. **18.** 1903.

8) Kayser, On standards of wave-lengths. Astroph. J. **19.** 1904.

9) Thalen, Sur le spectre du fer. Upsal **1885.**

10) Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente. **1.** Berlin 1888.

11) Angström, Spectre normal du soleil. Upsal 1868.
12) Fievez, Étude du spectre solaire, Bruxelles **1883.**
13) Rowland, On the relative wave-lengths of the lines of the solar spectrum. Amer. J. of Sc. 33. **1887.**
14) H. A. Rowland, A preleminary table of the Solar spectrum wave-lengths. Chicago **1896.**

Über Banden im Metallbogenspektrum.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von W. Gallenkamp.

Mit 7 Figuren.

In Nr. 14 der Chemiker-Zeitung, 1907, habe ich eine einfache und leicht herzustellende Ausführungsform des wohl zuerst von Fabry und Perot angegebenen „trembleur" beschrieben, d. h. der Bogenlampe mit schwingender Elektrode. Diese Form bewährte sich für den von mir verfolgten Zweck einer einfachen und leicht zu bedienenden Einrichtung für analytische Arbeiten sehr gut. Um die bei Benutzung von Kohleelektroden trotz aller Reinigung stets auftretenden fremden Linien, insbesondere auch die beiden Cyanbanden 4216 und 3884 zu vermeiden, benutzte ich dabei Zinkelektroden, die ja in der photographisch meist benutzten Gegend nur sehr wenige und leicht zu eliminierende Linien geben. Diese dünnen Zinkplättchen ($25 \times 4 \times 1^1/_2$ mm) hatten nur den einen Fehler, daß sie bei stärkeren Strömen (120 Volt und $1^1/_2$ Amp.) zu schnell durchschmolzen. Um dies zu vermeiden, versuchte ich eine Kühlung in der Weise anzubringen, daß ich zwischen Zinkplättchen und schwingender Unterlage einen durch ein seitlich stehendes Wasserreservoir stets feucht gehaltenen Docht einschaltete, wie dies Fig. 1 (S. 300) zeigt. Der gewünschte Erfolg trat auch ein; das ständig nachströmende Wasser, das zu beiden Seiten des Zinkplättchens in einem kräftigen Dampfstrahl hervorschießt, kühlt das Plättchen so, daß der Bogen wohl eine halbe Stunde und mehr brennen kann, ohne daß es zum Schmelzen kommt. Trotzdem war dieses Hilfsmittel für mich nutzlos, weil dadurch das sonst so einfache Zinkspektrum in gleich zu besprechender Weise wesentlich kompliziert wird.

Es tritt nämlich bei dieser Abkühlung zu dem gewöhnlichen Linienspektrum ein Bandenspektrum hinzu, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. (Ich bemerke, daß alle hier wiedergegebenen Spektren ungefähr von Wellenlänge 4800 bis 3800 reichen; das rote Ende

liegt nach rechts.) Dieses Bandenspektrum erfüllt den Grund ziemlich gleichmäßig von 45 bis 43, um dann bei ca. 43 ein Maximum resp. eine Kante zu erreichen, von wo es dann nach Violett zu allmählich an Intensität abnimmt. Die nächstliegende Vermutung, daß es sich um eine zufällige Verunreinigung handelte, wurde widerlegt durch die Tatsache, daß es bei allen untersuchten Zinksorten und Zink enthaltenden Legierungen z. B. Messing in gleicher Weise auftrat. Auch der Gedanke, daß es dem zur Kühlung benutzten Wasser entstammt und etwa ein Wasserstoff- oder Wasserdampfspektrum darstellt, wurde widerlegt durch die Tatsache, daß diese Spektren ganz anders sind, und vor allem dadurch, daß andere Metalle andere Banden ergaben. Diese Banden gehören also dem

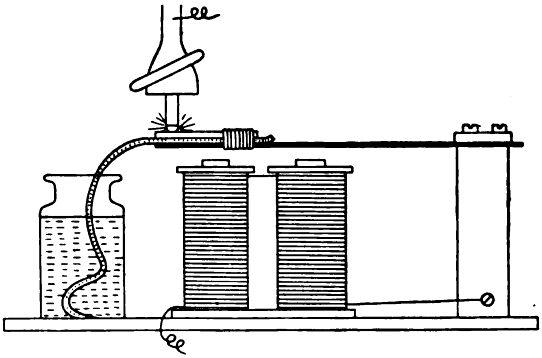


Fig. 1.

Zink an.[1]) Von anderen Metallen untersuchte ich bisher Cadmium, Zinn und Kupfer (Fig. 3: Cadmium, Fig. 4: Zinn, Fig. 5: Kupfer). Das Cadmiumspektrum zeigt vier ausgesprochene Banden, eine zwischen den beiden Hauptlinien beginnend, die nächste mit der Kante bei ca. 44, die folgende mit Kante bei ca. 42 und die letzte (nur schwach angedeutet) bei ca. 40, alle nach Violett abnehmend. Die typischsten Banden zeigt das Zinn mit ca. 19 Banden zwischen 45 und 38, alle nach Rot abnehmend und, wenigstens auf der Platte, zur größeren Hälfte Auflösung in einzelne Linien zeigend. Dieses Spektrum ist wohl identisch mit dem Flammenspektrum des Zinns. Sehr schöne Banden zeigt auch das Kupfer, die den ganzen Grund bis weit in das Ultraviolett hinein erfüllen und wieder nach dem violetten Ende hin abschattiert sind. Weitere Metalle habe ich bis jetzt nicht näher untersucht. Blei scheint ebenfalls einige sehr schwache Banden zu geben; die Schwierigkeit, bei Blei einen Bogen zu erhalten, ist zu groß, um brauchbare Photographien zu

erzielen. Bei den meisten anderen Metallen dürfte auch diese Methode nicht zum Ziele führen, da sie so linienreich sind, daß diese schwachen Banden von dem Liniengewirr, das bei der relativ langen Exposition auf der Platte erscheint, vollständig überdeckt werden. So waren z. B. Versuche mit Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Platin völlig ergebnislos. Vielleicht würden in anderen Spektralgegenden solche Banden sichtbar gemacht werden können.

Die Frage entsteht nun: Gehören diese Banden dem Metall selbst oder dem Oxyd an? Eine Entscheidung darüber habe ich leider noch nicht erzielen können. Es läge scheinbar nahe, den Bogen einfach in einer Wasserstoffatmosphäre brennen zu lassen, wobei ja eine Oxydierung ausgeschlossen wäre. Praktisch ist dies indes unausführbar. Die Dampfentwicklung bei der oben beschriebenen Einrichtung ist ja ziemlich bedeutend (in der Minute verdampft ungefähr 1 ccm Wasser), so daß in einem geschlossenen Kasten infolge der Tropfenbildung der Apparat bald aufhören würde zu funktionieren und auch der Lichtaustritt zu sehr geschwächt würde. Ich habe versucht, auf andere Weise die Oxydierung zu verhindern oder wenigstens zu vermindern; die Resultate sind aber nicht ganz einwandfrei. Als Abkühlungsmittel versuchte ich einmal eine sauerstofffreie Flüssigkeit zu nehmen, da ja der Wasserdampf eventuell durch Zersetzung selbst Sauerstoff liefert. Das auf diese Weise mit Tetrachlorkohlenstoff als Kühlmittel erhaltene Zinkspektrum zeigt Fig. 6. Leider verdeckt hier die Cyanbande 4216 gerade den hellsten Teil der Zinkbanden. Trotzdem sieht man, daß auch sonst die mit Wasser so leicht und kräftig auftretenden Banden von Fig. 2 so gut wie ganz fehlen, was sonst bei der langen Expositionszeit nicht der Fall gewesen wäre. Ferner versuchte ich durch den Bogen einen kräftigen Kohlensäurestrom zu leiten und so die Zufuhr von atmosphärischem Sauerstoff abzuschneiden oder zu vermindern, indem ich die Zuleitungsröhre der Kohlensäure bis unmittelbar an den Bogen selbst führte. Das auf diese Weise erzielte Kupferspektrum ist in Fig. 7 wiedergegeben. Auch hier treten die Cyanbanden wieder störend dazwischen.[2]) Indessen erkennt man auch hier, besonders in der Gegend von 41 bis 39, daß die sonst hier so kräftigen Banden trotz längerer Exposition ganz bedeutend schwächer sind als auf Fig. 5. Beide Versuche scheinen also darauf hinzudeuten, daß die hier besprochenen Banden nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zustande kommen, d. h. daß sie nicht dem Metall selbst, sondern dem Oxyd angehören.

Wenn es gelingt, der eben erwähnten Schwierigkeiten Herr zu

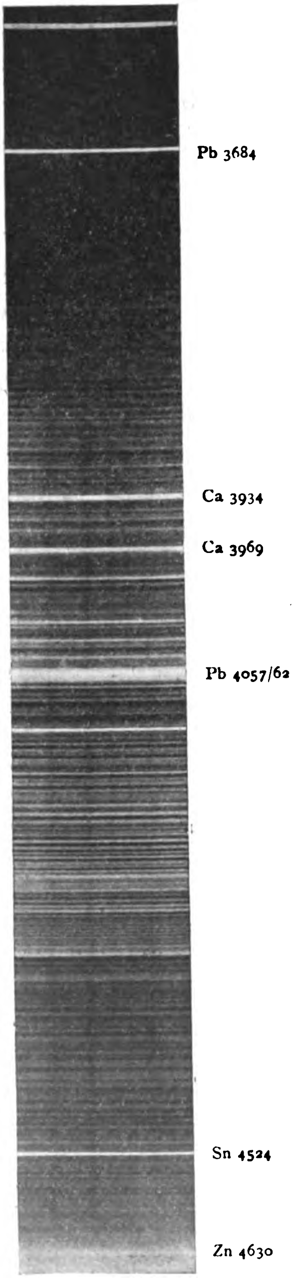


Fig. 2.



Fig. 3.

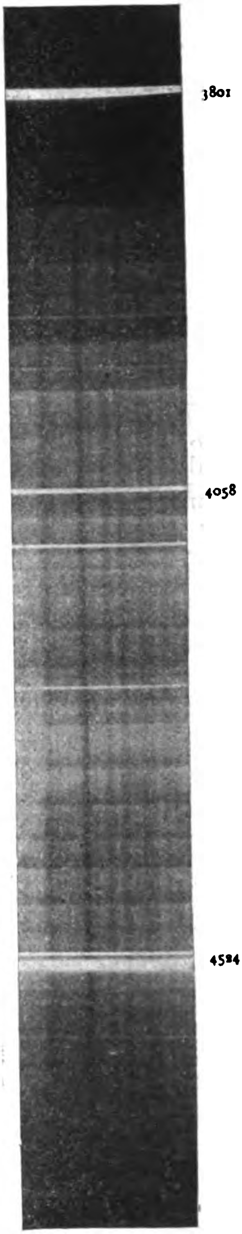


Fig. 4.

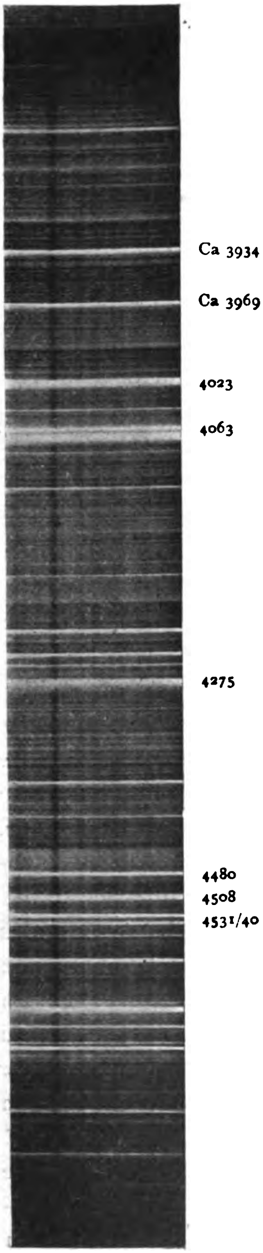


Fig. 5.

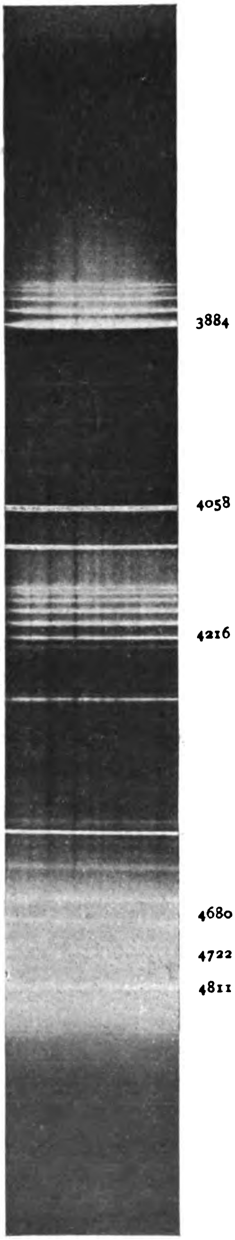


Fig. 6.

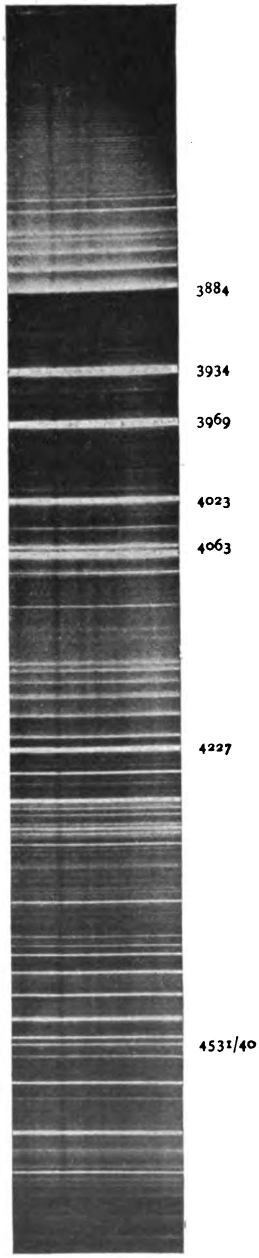


Fig. 7.

werden, ist diese Methode vielleicht zum Studium solcher Banden sehr geeignet. Gewöhnlich werden ja derartige Bandenspektra in der Knallgasflamme erzeugt, die aber Expositionen von mehreren Stunden erfordert. Für die hier wiedergegebenen Spektren waren nur Expositionszeiten von 5 bis 15 Minuten erforderlich. Bei Zink und Cadmium waren die Banden sogar dem bloßen Auge sichtbar, während die übrigen allerdings nur photographisch sichtbar zu machen sind.

Anmerkungen.

1) Einer Privatmitteilung von Prof. Kayser, Bonn, dem ich auch an dieser Stelle für verschiedene freundliche Auskünfte bestens danken möchte, entnehme ich, daß Hartley auch in der Zinkflamme zwischen 43 und 41 Banden findet.

2) Die hier zu den Kupferlinien hinzugetretenen Calciumlinien entstammen wohl dem Marmor des Kippschen Apparats, aus dem trotz langer Leitungen und sorgfältiger Waschung Calcium bis in den Bogen gelangt ist.

Die Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien.

Von H. Kayser.

Über die Frage, ob die Wellenlängen der Spektrallinien unveränderlich seien, oder ob sie von der Erregungsart des Spektrums abhängen, ob die Dichte des Dampfes von Einfluß sei usw., liegt schon eine umfangreiche Literatur vor. Ich erhalte soeben eine Abhandlung von Exner und Haschek[1]), den Hauptvertretern der Annahme einer Veränderlichkeit der Wellenlängen, in welcher die Autoren versuchen, neue Beweise für ihre Ansicht beizubringen. Die Wichtigkeit der Frage für irdische nnd astronomische Spektroskopie veranlaßt mich, einige Bemerkungen dazu zu machen.

Einen ersten Beweis wollen die Herren aus drei Messungen des Lanthanspektrums ableiten, welche von verschiedenen Studierenden in meinem Laboratorium ausgeführt sind, und bei welchen sich naturgemäß Unterschiede in den Wellenlängen finden, die bis zu einigen Hundertsteln Å gehen. Diese Unterschiede wollen Exner und Haschek als Beweis der Veränderlichkeit der Wellenlängen deuten.

Nach meiner Meinung ist diese Erklärung unrichtig. Ich sehe vielmehr den Hauptgrund für die Unterschiede in Fehlern der Normalen, aus welchen die Wellenlängen gewonnen sind. Auf diesen Einfluß habe ich früher[2]) hingewiesen; ich sagte damals: „Ich bin

1) Fr. Exner u. Ed. Haschek, Wien. Sitzber. **116.** IIa. p. 323—341. 1907

2) H. Kayser, Ztschr. f. wiss. Photogr. **2.** p. 50. 1904.

überzeugt, daß die viel größeren Differenzen (als einige Tausendstel Å), welche verschiedene Beobachter für dieselbe Linie erhalten, zum großen Teil darauf beruht, daß sie von verschiedenen Normalen ausgehen, die nicht zueinander stimmen."

Freilich haben die drei Herren sämtlich ihre Normalen meiner Tabelle des Eisenspektrums entnommen, resp. den Tabellen Rowlands für die Fraunhoferschen Linien; aber sie haben eben verschiedene Linien als Normalen genommen, wodurch bei der Fehlerhaftigkeit der Normalen leicht Fehler von 0,02 Å entstehen. Gerade diese Tatsache, daß man mit denselben Normalen eine Genauigkeit von wenigen Tausendstel Å erreicht, mit verschiedenen Normalen aber nur ebensoviel Hunderstel, hat die internationale Vereinigung für Sonnenforschung veranlaßt, als eine der dringendsten Aufgaben die genauere Bestimmung von Normalen auf ihr Programm zu setzen.

Daß wirklich die Mangelhaftigkeit der Normalen die Hauptschuld trägt, zeigt deutlich eine Vergleichung der Messungsreihen. Meine Eisennormalen sind durch Ausgleich vieler Fehler in den Rowlandschen Zahlen entstanden, sie sind daher in sich erheblich besser übereinstimmend, als die Rowlandschen Sonnennormalen. Dementsprechend müssen in dem Gebiet von 2200 bis 4500 Å, in welchem die Herren meine Normalen zugrunde gelegt haben, die Differenzen geringer sein als bei größeren Wellenlängen. Das bestätigt sich: Kellner hat im ersten Gebiet 151 Linien, im zweiten 88 Linien gemessen. Differenzen zwischen ihm und Wolff im Betrage von 0,06 und 0,05 Å kommen im ganzen 4mal vor nur im zweiten Gebiet. Die Differenz 0,04 kommt im zweiten Gebiet 7mal, im ersten 3mal vor, trotz der doppelten Anzahl der Linien im ersten. Auch die Differenz von 0,03 fällt noch zur Hälfte auf das zweite Gebiet, und nur die kleinen Differenzen von 0,01 und 0,02 sind gleichmäßig über beide Gebiete verteilt.

Neben diesem Hauptgrund für die Unterschiede werden aber sicher auch bei einzelnen Linien Messungsfehler vorliegen. Namentlich bei solchen Linien, die nicht ganz scharf sind, gehört Übung zur richtigen Messung, und hier handelt es sich um Anfängerarbeiten. Wenn ich sie auch kontrolliere und mich durch Stichproben von der Richtigkeit im ganzen überzeuge, werden individuelle Fehler immer vorkommen.

Wenn ich so in der Erklärung der Messungsdifferenzen von den Herren Exner und Haschek abweiche, so kann ich vollends in den Zahlenreihen absolut keinen Beweis für Verschiebung nach Rot sehen. Es läßt sich im Gegenteil auch hier wieder leicht

zeigen, daß nur Fehler der zufällig gewählten Normalen die Messungen bald größer, bald kleiner werden lassen. Ich vergleiche nur die längeren Wellen nach Wolff und Kellner: auf der Strecke von 447 $\mu\mu$ bis 467 sind des ersteren Zahlen alle größer, von 469 bis 510 kleiner, von 510—516 größer, von 516—526 wieder kleiner, von 526—538 größer, von 545—551 kleiner, dann bis zum Ende der Messung etwa gleich. Daraus sieht man, daß immer größere Stücke des Spektrums differieren, wie es falschen Normalen entspricht. Die Korrektionskurve der einen Messung in bezug auf die andere würde eine sinusartige Kurve sein, und man kann aus diesen Zahlen weder auf eine Verschiebung nach Rot noch nach Violett irgendwelche berechtigten Schlüsse ziehen.

Erfreulicherweise sind in neuester Zeit weitere Beweise für die Konstanz der Wellenlängen herbeigeschafft worden, welche den Herren Exner und Haschek noch nicht bekannt sein konnten. Die von der internationalen Vereinigung erhobene Forderung, es solle ein neues System von Normalen aufgestellt werden, die sämtlich bis auf wenige Tausendstel Å richtig seien, ließ sich natürlich nur erfüllen, wenn die Wellenlängen unveränderlich sind. Diese Tatsache war also zuerst zu prüfen. Bei dem zu Pfingsten in Paris stattgefundenen Kongreß der Vereinigung konnte Prof. Ames mitteilen, daß in seinem Laboratorium Herr Dr. Pfund mit dem Interferometer Versuche gemacht habe, die beweisen, daß die Wellenlängen genau dieselben sind, einerlei ob man das Spektrum im Funken oder im Bogen, bei Atmosphärendruck oder im Vakuum, von reinen Metallen, beliebigen Legierungen oder Salzen erzeugt. Das gilt für alle untersuchten Elemente ohne Ausnahme. — Prof. Fabry erklärte, daß seine Versuche genau dasselbe ergeben hätten.

Da hier die exakteste Methode, welche wir besitzen, angewandt wurde, so wird man diese Versuche wohl als definitiv entscheidend anerkennen müssen, und die Frage nach der Konstanz der Wellenlängen als endgültig erledigt betrachten.

In dem zweiten Teil ihrer Abhandlung besprechen die Herren Exner und Haschek eine andere Erscheinung, die mir nicht ganz hierher zu gehören scheint, jedenfalls die Fragestellung im Vergleich zu ihren früheren Ansichten wesentlich verschiebt. Ich irre wohl nicht, wenn ich annehme, daß die Herren damit einen Teil dieser früheren Ansichten aufgeben. Früher war von ihnen angenommen worden, die Linien verschöben sich mit der Dampfdichte kontinuierlich und gesetzmäßig; es sollte ja sogar eine quantitative Analyse auf diese Verschiebung begründet werden. Jetzt sagen sie, viele

Linien seien aus zahlreichen Komponenten aufgebaut, und es könne bei verschiedenen Erregungsarten des Spektrums die eine oder andere Komponente stärker werden; dann könnte sich im Gitterspektrum, in dem die Linie nicht aufgelöst ist, der Schwerpunkt des Komplexes verschieben.

Daß der Fall möglich ist, daß es in diesem Sinne veränderliche Linien geben *kann*, ist klar und auch längst hervorgehoben. Allein ebenso selbstverständlich ist, daß dadurch niemals eine kontinuierliche, der Dichte des Dampfes proportionale Verschiebung zustande kommen kann. Ferner wäre es ebenso wahrscheinlich, daß eine nach Violett gelegene Komponente stärker wird, wie eine nach Rot gelegene. Wenn Exner und Haschek bei Beobachtungen mit einem ungenügenden Stufengitter nur Komponenten auf der roten Seite stärker werden sahen, so mag das auf Zufall beruhen.

Ferner ist zu bemerken, daß nach dem Wenigen, was wir bisher darüber wissen — es ist fast nur eine Untersuchung von Nutting zu nennen —, die Zahl der Linien, welche sich im Stufengitter in Komponenten auflösen, verschwindend klein ist gegen die Zahl der einfachen Linien.

Es geht daraus hervor, daß eine solche Art von Veränderlichkeit der Wellenlänge zwar theoretisch eintreten kann, aber doch nur bei einer kleinen Zahl von Linien, daß aber diese Veränderlichkeit gar nichts mit der früher behaupteten kontinuierlichen Verschiebung zu tun hat. Es ist mir auch kein Fall bekannt, wo eine wirkliche Verschiebung infolge dieses Grundes nachgewiesen wäre. Nur bei der Cd-Linie 5086, welche auch Exner und Haschek erwähnen, ist durch die Beobachtungen von Hamy und Fabry eine Veränderlichkeit der Komponenten sicher konstatiert; trotzdem ist diese Linie eine vortreffliche Normale mit unveränderter Wellenlänge.

Wenn man aber auch annimmt, daß wirklich starke Veränderungen der Komponenten häufig eintreten, so ergibt sich doch nur, wie Eder und Valenta und ich von Anfang an behauptet haben, daß die Wellenlänge konstant bleibt, *wenn man richtig mißt*, d. h. wenn man die Lage der Hauptkomponente, des Maximums, bestimmt, und das gilt ebenso für den Fall zusammengesetzter wie unsymmetrisch verbreiterter Linien.

Ich freue mich, aus der Abhandlung von Exner und Haschek (S. 337) zu ersehen, daß sie jetzt derselben Meinung sind; denn damit ziehen sie in Wahrheit ihre Behauptung, daß es sich um wirkliche Verschiebungen handle, zurück, sie erkennen an, daß es

sich nur um scheinbare Verschiebungen handelt, daß bei richtiger Messung die Wellenlänge unverändert bleibt.

In dieser Auffassung werden sie durch die obenerwähnten Resultate von Ames und Fabry noch bestärkt werden und damit dürfte über die experimentell sicher entschiedene Frage auch keine Meinungsverschiedenheit mehr übrig bleiben.

Bonn, Juli 1907.

(Eingegangen am 14. Juli 1907.)

Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers.

Von L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger.

Auszug aus der im Archiv für die ges. Physiologie, Band 118, 1907, erschienenen Originalabhandlung, bearbeitet von E. Stenger.

Mit 1 Tafel der Blutspektren.

Zweifellos hat die Blutuntersuchung auf spektroskopischem Wege äußerst schätzenswerte Vorteile vor anderen Methoden der Blutuntersuchung und des Blutnachweises. Denn einerseits sind die kleinsten Mengen von Material ausreichend, andererseits läßt sich auch Blut nach den eingreifendsten Veränderungen auf dem genannten Wege noch als Blutderivat nachweisen, und zwar in so einwandfreier Form, wie in keiner anderen Weise. Mit Hilfe des Spektroskops wurde auch in Fachkreisen jederzeit die Untersuchung der Blutfarbstoffe vorgenommen, und die Erkenntnisse zahlreicher früherer Publikationen beruhen auf dieser Forschungsmethode. Doch die okulare Beobachtung versagt in vielen Fällen, in welchen die photographische Platte noch spektrale Blutabsorptionen geringster Intensität deutlich zu verzeichnen vermag, besonders aber in allen Fällen, in welchen Absorptionen außerhalb des sichtbaren Spektrums, vor allem in den ultravioletten Regionen des Spektrums bestimmt werden sollen. Daß gerade in diesem Gebiete und in dem ihm benachbarten Teile des Spektrums ganz außerordentlich charakteristische Absorptionen für Blut und seine Derivate zu finden sind, wird der experimentelle Teil dieser Arbeit genügend zeigen. Daß die Messung eines Absorptionsstreifens auf einer photographischen Platte in mancher Beziehung einwandfreier ist und der Willkür des Messenden einen kleineren Spielraum gewährt als eine rein okulare Bestimmung, braucht nicht weiter erörtert zu werden.

An genannter Stelle ist zum ersten Male die Aufgabe erfüllt worden, auf photographischem Wege die Spektren des Blutfarbstoffs und aller seiner Derivate, wie auch anderer Farbstoffe des tierischen Körpers zu ermitteln. Zur einwandfreien photographischen Wiedergabe von teilweise sehr wenig ausgeprägten Spektren im Bereiche des ganzen sichtbaren Spektrums fanden nach früheren Erfahrungen [1]) *Isocol*badeplatten Verwendung, bei welchen die meist sehr stark ausgeprägte Grünlücke zwischen $\lambda = 480—520\ \mu\mu$ nur angedeutet, und die Sensibilisierungsmaxima bei den Wellenlängen 530, 580 und 620 in ihrer Intensität fast gleich und durch eine nur geringe Abnahme der Empfindlichkeit differenziert sind. Für die ultravioletten bis blauen Teile des Spektrums dienten Perorthoplatten als Aufnahmematerial. Die Aufnahmen wurden in einem kleinen Gitterspektrographen gemacht, dessen Dispersion durch die Angabe gekennzeichnet sein soll, daß 100 $\mu\mu$ einen Raum von 1,3 cm Breite auf der Platte einnehmen. Alle übrigen Versuchsbedingungen, wie auch die Ausmessung der Spektren entsprachen den bei derartigen Arbeiten allgemein üblichen.

Die beigegebene Tabelle (s. S. 310) enthält in übersichtlicher Zusammenstellung die dem Blutfarbstoff und seinen Derivaten angehörigen Absorptionen, von welchen den Autoren als besonders wichtig erscheinen die im blauen bis ultravioletten Teil meist neugefundenen, als „*Violettstreifen*" bezeichneten Absorptionen der einzelnen Produkte. In bezug auf den Blutnachweis ist diese Absorption besonders wichtig. Denn vergleichende Proben zeigten, daß im Blut die als Charakteristika dienenden Absorptionsstreifen bei $\lambda = 577$ und 537 in einer Verdünnung von mehr als 1 : 14700 okular nicht mehr wahrnehmbar waren, daß aber der Violettstreifen bei $\lambda = 415$ bei einer Verdünnung von 1 : 40000 von der photographischen Platte noch gerade sichtbar gemacht wurde. Auch 29 Jahre altes Blut blieb nachweisbar, während Blut aus ägyptischen Mumien und aus dem Beresowka-Mammut sich auf diesem Wege nicht mehr identifizieren ließ. Die beigegebene Tafel der Blutspektren gibt ein Bild der für die einzelnen Derivate besonders charakteristischen Absorptionen nach den Originalplatten. Zu bemerken bleibt, daß die Violettabsorption stets erst in viel größeren Verdünnungen der Lösungen photographierbar werden; konzentrierte Lösungen absorbieren vollständig von etwa 500 an.

Die weiteren Untersuchungen befaßten sich mit der Beant-

1) Dr. E. Stenger, Vergleichende Untersuchung photogr. Gelatineplatten in bezug auf die Farbenwiedergabe. Zeitschr. f. Repr.-Technik 1906. Heft 3—5.

	660	640	620	600	580	560	540	520	500	480	460	440	420	400	380
Blut					577		537						415		
Oxyhämoglobin					579		542						415		
Hämoglobin						559							429		
Kohlenoxydhämoglobin a. Oxyhämoglobin						570	542						416		
Methämoglobin rein, neutral			626		575		533		499					410	
Methämoglobin rein, alkalisch				608	579		540		493				415		
Hämatin sauer { aus Blut	659				578		535								390[1]
Hämatin sauer { rein, gelöst in Aceton			630				540		502					402[1]	
Hämatin alkalisch { aus Blut und rein, in Wasser gelöst			616			568	540						428[1]		
Hämatin alkalisch { rein, gelöst in Aceton					580	560		524							380[1]
Hämochromogen { aus Oxyhämoglobin						556		530					411		
Hämochromogen { aus Hämatin						558		526							385
Hämin, mit Natronlauge gelöst			612			567								390	
Sulfhämoglobin			623		579		542						423		
Hämatoporphyrin sauer { aus Blut				598	575	553								404	
Hämatoporphyrin sauer { rein (Nencki)				593	571	550	540	520	510					403	380
Hämatoporphyrin alkalisch { aus Blut			624		574		544		509					404	
Hämatoporphyrin alkalisch { rein (Nencki)			614			563	535		501		461				388
Mesoporphyrin rein, sauer				608	589	567	546							399	
Mesoporphyrin rein, alkalisch, mit Ammoniak gelöst		633	615		583	560	535		501		463			402	

[1]) Einseitige Absorption nach Ultraviolett, beginnend mit der angegebenen Wellenlänge.

wortung der Frage, ob *der „Violettstreifen" dem Blutfarbstoffe selbst oder dem schwach gelb gefärbten Blutserum eigen ist.* Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage standen vier Untersuchungswege zu Gebote, nämlich:

a) die Untersuchung des *Blutserums*;

b) die Untersuchung normaler, ungefärbter oder gefärbter, fester oder flüssiger *blutfreier* Körperbestandteile;

c) die Untersuchung von krankhaften *Ergüssen*;

d) die Untersuchung von *farblosem* Blut.

Die große Zahl der von diesen Gesichtspunkten aus untersuchten Materialien gestatteten den Schluß, daß *der Violettstreifen an den färbenden Bestandteil des echten Kalt- und Warmblüterblutes, d. h. an Hämoglobin gebunden ist.*

Charlottenburg, Photochem. Lab. d. Kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

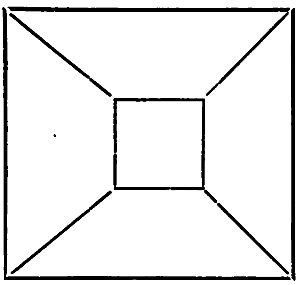
Einfacher Versuch über die Chromasie des Auges.

Von M. Seddig.

Mit 1 Figur.

Auf einfache und anschauliche Weise läßt sich die Chromasie des Auges durch folgenden Versuch auch vor einem großen Auditorium demonstrieren.

Betrachten wir eine Figur wie die nachstehende, in welcher die Linien sämtlich von gleichmäßiger Dicke, also ohne jede Andeutung einer Perspektive gezogen sind, so ist die Körperlichkeit dieser Zeichnung für unser Empfinden vollkommen labil. Denn je nach der gewollten Vorstellung können wir diesen Pyramidenstumpf konvex *oder* konkav sehen.



Eine *zwangsweise* körperliche Vorstellung tritt aber sofort ein, sobald eines der Quadrate mit *roter* und das andere mit *blauer* Linie gezeichnet ist; und zwar haben wir die deutliche Vorstellung

eines *konvexen* Körpers, wenn das innere Quadrat das rote und das äußere das blaue ist. Der Grund hierfür liegt in der Chromasie des Auges, zu Folge deren das Auge auf die roten Strahlen des roten Quadrates etwas stärker akkommodieren muß als auf die brechbareren blauen Strahlen. Das Auge hat dabei genau die gleiche Akkommodationsarbeit zu leisten, wie wenn es sich auf ein ebenfalls blaues, aber *näher* am Beobachter befindliches kleines Quadrat einzustellen hätte. — Entsprechend erscheint uns die obige Figur *konkav*, wenn das äußere Quadrat mit roter und das Innere mit blauer Linie gezeichnet ist.

Für die Demonstration im Auditorium genügt eine ganz roh mit farbiger Kreide an die Tafel gezeichnete Figur von 30—40 cm Seitenlänge; die Verbindungslinien der beiden Quadrate sind mit weißer Kreide und nicht zu stark zu ziehen.

Besonders frappant tritt diese Körperlichkeit hervor, wenn das Auge durch eine gewöhnliche violette Gelatinefolie blickt. Solche, geeignet ausgesuchten, Folien lassen das Rot und Blau vollkommen hindurch, während die übrigen, für obigen Effekt nicht in Betracht kommenden Strahlen fast ganz absorbiert werden. Wegen der dadurch bedingten geringeren totalen Lichtintensität, stellt sich dann die Pupillenöffnung ziemlich groß ein, so daß auch noch die Randstrahlen der Augenlinse zur Beobachtung kommen, für welche die Achromasie stärker ist, als für die Zentralstrahlen.

Diese Versuche gelingen am Besten bei Benutzung diffusen Tageslichtes; bei künstlicher Beleuchtung jedoch für manche Beobachter nur schwierig, weil die Farbenunterschiede nicht mehr so grell hervortreten.

Ferner zeigt sich dieser stereoskopische Effekt für die meisten Beobachter am deutlichsten bei *monokularer* Betrachtung, da dann die bei diesem Versuche störende Wahrnehmung wegfällt, daß beide Augenachsen in genau gleicher Weise auf jedes der beiden Quadrate zu konvergieren haben, daß beide Quadrate in Wirklichkeit also in *einer* Ebene liegen. — Personen, bei denen *ein* Auge besonders funktionstüchtig ist und zum genauen Beobachten gebraucht wird, haben den oben erwähnten stereoskopischen Effekt auch bei „binokularer“ Betrachtung sehr deutlich, wie leicht erklärlich. —

Zur Wahrnehmung dieses geschilderten stereoskopischen Effektes brauchen die betreffenden Rot-Blau-Figuren sich keineswegs nahe dem Auge zu befinden; im Gegenteil ist meist ein Abstand von 4, 6 und mehr Meter Entfernung für manche Beobachter zweckmäßiger. Denn auch bei Betrachtung sehr ferner Gegenstände muß das

Auge fortwährend akkommodieren, sobald die betr. Gegenstände nicht *einfarbig* sind, weil die akkommodationsfreie Unendlich-Einstellung nur für eine einzige Farbe vorhanden sein kann. (Übrigens scheint noch niemals untersucht worden zu sein, *für welche Farbe* die akkommodationsfreie Unendlich-Einstellung des normalen Auges gewöhnlich vorhanden ist.)

Wie überraschend groß der Akkommodations*unterschied* für das menschliche Auge ist, wenn es auf unendlich entfernte und spektral möglichst extrem gefärbte Objekte blickt, geht aus den Messungen von Fraunhofer, Helmholtz und Matthiesen hervor[1]. Danach hat das Auge, welches zuerst auf einen unendlich entfernten Gegenstand von *blauer* Farbe (entsprechend der Linie *G*) eingestellt ist, beim darauf folgenden Beobachten eines ebenfalls unendlich entfernten Gegenstandes von *roter* Farbe (entsprechend der Linie *C*) die genau gleiche Akkommodationsleistung zu vollbringen, wie wenn es auf einen *ebenfalls* blauen Gegenstand in einer Entfernung von ca. 700 mm zu schauen hätte.

Entfernungstäuschungen auf Grund dieser Tatsachen beobachten wir jedoch relativ selten und stets nur von weit geringerem Grade, als es vorstehendes Resultat erwarten läßt. Denn derartige Extreme in den Farben bieten sich dem Beobachter selten in der Natur dar; und selbst wenn ähnliche Unterschiede vorhanden sind, so wird einer falschen stereoskopischen Wahrnehmung erheblich entgegengewirkt durch die Empfindung des Fehlens der Konvergenz der Augenachsen. Die tiefrot am Horizont aufsteigende oder versinkende Sonne scheint zwar als Scheibe *vor* dem anders gefärbten Himmel zu schweben, besonders bei monokularer Betrachtung; aber die Täuschung ist nie so frappierend, wie sie es nach obigen Angaben bei starkem Farbenunterschiede sein müßte, weil unser Bewußtsein der tatsächlichen Verhältnisse die Wahrnehmung korrigiert.

Recht deutlich ist jedoch eine Entfernungstäuschung nachts an den roten und grünen Lichtern der Signalmasten der Eisenbahn zu beobachten; bei einander benachbarten Lichtern erscheinen stets die grünen weiter entfernt als die roten.

Anschließend an die vorangegangenen Mitteilungen sei noch erwähnt, daß F. Kohlrausch[2]) eine stereoskopische Wirkung beobachtete, die durch *nicht* achromatische Linsen und Prismen hervorgerufen werden kann; und zwar in der Weise, daß man durch eine derartige Linse von großem Durchmesser mit beiden Augen

1) Helmholtz, Physiol. Optik. 1896. 156—158.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **143.** 1871. 144 ff.

hindurchsieht, z. B. nach einer schachbrettähnlichen Zeichnung, die aus roten und blauen Quadraten besteht. Die roten Quadrate erscheinen dann dem Auge deutlich näher gelegen als die blauen.

Marburg a. L., Mai 1907. Physikalisches Inst. d. Univ.

(Eingegangen am 11. Mai 1907.)

Über einen neuen Aufsichtsucher mit seitenrichtigem Bild.

Von K. Martin.

Mit 4 Figuren.

Die für photographische Zwecke verwendeten Sucher zum Anvisieren und Beobachten des Objekts im Moment der Aufnahme kann man in zwei Gruppen einteilen: in solche für *Durchsicht* und solche für *Aufsicht.*

Zu der Gruppe der ersteren gehört der sog. *Rahmen-* und *Newtonsucher*; sie sind gewöhnlich oben oder seitlich an der Kamera befestigt und werden bei der Aufnahme vor das Auge gebracht, wodurch sie meist unbeabsichtigt dazu beitragen, dem Objektiv eine der natürlichen Perspektive entsprechende Höhenlage zu geben. Trotz ihrer Vorzüge werden diese Art Sucher aber aus praktischen Gründen meist nicht gern verwendet: die Haltung der Kamera vor dem Gesicht ist unbequem und unsicher und begünstigt das sog. „Verwackeln“ bei der Aufnahme.

Die zweite Art Sucher, die *Aufsicht*sucher, sind im Prinzip Kameras *en miniature,* jedoch mit einer durch Spiegel gebrochenen optischen Achse, so daß man das Bildchen auf der Mattscheibe von oben her beobachten kann (Kastensucher). Die Kamera wird dabei vor der Brust gehalten, was eine sichere und wenig auffällige Handhabung ermöglicht. Um die Helligkeit des Mattscheibenbildes zu erhöhen, hat Adams (D.R.P. 81728) vorgeschlagen, an Stelle der Mattscheibe eine Sammellinse zu verwenden (Brillantsucher).

Der Ruf nach immer kleineren und schmaleren Handkameras hat nun die Fabrikanten dazu geführt, den Sucher schließlich in so winziger Größe auszuführen, daß er seinen eigentlichen Zweck kaum ernstlich zu erfüllen imstande ist. Noch weit störender allerdings ist der Umstand, daß die im Gebrauch befindlichen Aufsichtsucher das anvisierte Objekt *seitenverkehrt* zeigen („rechts“ und „links“ vertauscht). Letzteren Fehler zu beheben ist schon mehrfach versucht worden; ich erinnere an die Konstruktion von Richard (D.R.P. 117015) mit dachförmigem Spiegel und ferner an die optisch

interessante Form von H. **Schmidt** aus zwei gekreuzten Zylinderlinsen.[1]) Beide Sucher haben aber keinen Eingang in die Praxis gefunden, vermutlich weil bei sorgfältiger Ausführung die Herstellungskosten zu hoch waren; viel darf erfahrungsgemäß das an sich wichtige Instrument nämlich nicht kosten.

Auf Grund häufiger Klagen über die Unzulänglichkeit der Aufsichtsucher beschäftigte ich mich ebenfalls mit der Verbesserung derselben und fand schließlich eine Lösung, die an Einfachheit und Zweckmäßigkeit schwerlich übertroffen werden kann.

Ich ging dabei von der Ansicht aus, daß der Brillantsucher mit seinen zwei Linsen und dem Planspiegel theoretisch zu ersetzen ist durch einen einfachen, geneigt angeordneten sphärischen Spiegel; der Versuch bestätigte die Annahme und zeigte, wie zu erwarten, ein ebenfalls seitenverkehrtes Bild, das nebenbei sehr stark verzerrt war. Die Verzeichnung war nun schließlich durch passende Abweichungen von der sphärischen Form zu beseitigen; die Seitenvertauschung war aber nur zu beheben, wenn der Spiegel quer zur Visierrichtung eine *konvexe* Krümmung anstatt der *konkaven* erhielt. Daraus resultiert eine sog. Sattelfläche, und es war von vornherein klar, daß eine solche weder ein reelles noch ein virtuelles vollständiges Bild erzeugen kann, sondern nur räumlich getrennte Brenn*linien* beider Arten. Nun ist aber die Akkommodation des menschlichen Auges so wenig empfindlich, daß man beim Draufsehen auf diese Sattelfläche beide Teilbilder zu einem einzigen klaren Bilde vereinigt sieht, was mich im ersten Augenblick — offen gestanden — überraschte.

Die neue Spiegelfläche ist in Fig. 1 (S. 316) dargestellt; sie kann betrachtet werden als Ausschnitt aus einer Hohlkehle, deren Meridiankrümmung ϱ_m und deren Äquatorialkrümmung ϱ_s ist. Die hierbei ebenfalls stark auftretende Verzerrung des gespiegelten Bildes kann man leicht dadurch beseitigen, daß man (Fig. 1) dem Sucherspiegel an der dem Auge näherliegenden Seite eine stärkere Krümmung (ϱ_s^b) gibt als an der anderen (ϱ_s^a).

Sucher nach diesem neuen Prinzip werden jetzt von der Firma Emil Busch, A.-G., Rathenow, fabriziert, die auch die In- und Auslandpatente auf die Konstruktion erworben hat.

In Fig. 2–4 (S. 316) ist das sog. Universalmodell des neuen, „Sellar" genannten Suchers in verschiedenen Stellungen dargestellt. Damit auch den wechselnden Winkelspannungen der an den Handkameras meist verwendeten Objektive Rechnung getragen wird, werden die

1) Central-Ztg. f. Opt. u. Mech. 1903. Nr. 17.

„Sellare“ in verschiedenen, entsprechend abgestuften Krümmungsmaßen ausgeführt. Infolge der einfachen Konstruktion, die jeden Lichtverlust ausschließt, erscheint das 25×25 mm große Sucherbild

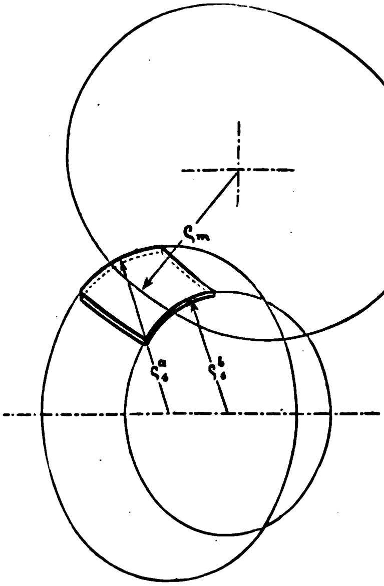


Fig. 1.

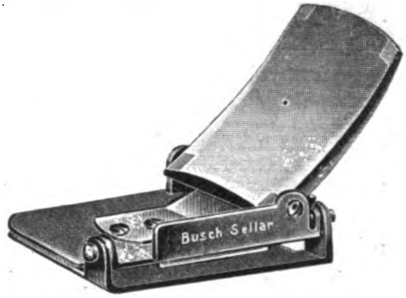


Fig. 3.

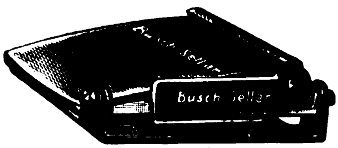


Fig. 2.

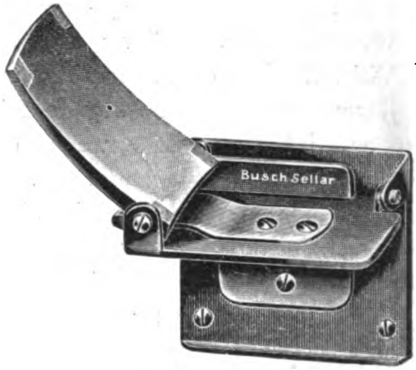
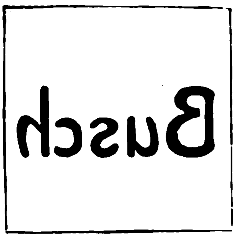
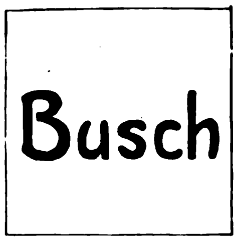


Fig. 4.

außerordentlich hell; der bei weitem wichtigere Vorteil beruht aber in der Seitenrichtigkeit des Bildes, das also nicht

wie beim Brillantsucher derart — sondern — derart („Sellar“)





erscheint.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft. 10

Über die Ausnutzungsgrenzen der Fixierbäder.

Von A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz.

Wenn man in ein und derselben Lösung von Natriumthiosulfat eine Reihe von Bromsilbergelatineplatten nacheinander fixiert, so tritt ein Moment ein, wo man, noch vor der gänzlichen Erschöpfung der auflösenden Wirkung des Fixierbades, Veranlassung hat, die Lösung zu verwerfen, da die unter solchen Umständen fixierten Platten, wenn sie unvollständig gewaschen sind, in der Folge Veränderungen und besonders eine braune Färbung zeigen können.

Es ergibt sich daraus die Frage, in welchen Grenzen die Ausnutzung der Fixierbäder zulässig ist, um sich vor diesen Veränderungen zu schützen.

Gaedicke hat in einer interessanten Studie diese Frage aufzuklären versucht,[1]) indem er von dem Grundsatz ausging, daß eine Identität zu bestehen scheine zwischen der Farbe der schlecht gewaschenen und in einem zum größten Teil verbrauchten Bade fixierten Negative und der Bräunung, die man sehr rasch erhält, wenn man Papiere, die mit einer Fixiernatronlösung, der eine genügende Menge Silbernitrat hinzugefügt ist, imprägniert sind, der Luft und dem Licht aussetzt.

Indem er experimentell die geringste Menge Silbernitrat bestimmte, die man einer gewissen Fixiernatronlösung zusetzen mußte, um den Anfang der Vergilbung zu erhalten, und indem er diese Resultate auch auf Bromsilber bezog, schloß Gaedicke auf die Grenzen des Gebrauches der Fixierbäder.

Unter der bisherigen Annahme, daß dieselben Doppelsalze entstehen, wenn man Natriumthiosulfat auf Silbernitrat oder Bromsilber wirken läßt, schien die von Gaedicke angenommene Vergleichung rationell zu sein, da aber die Annahmen, die den Versuchen als

Basis dienten, nicht auf präzise Tatsachen gestützt waren, haben wir sie einer Nachprüfung unterzogen.

Aus diesen Gründen haben wir die Versuche von Gaedicke fortgesetzt, indem wir das Silbernitrat durch Bromsilber ersetzten, d. h. indem wir unter Bedingungen arbeiteten, die mit denen der Praxis übereinstimmen. Ferner haben wir außerdem den Einfluß der Konzentration des Fixierbades studiert, ebenso wie den der verschiedenen Reagenzien, die man gewöhnlich diesem Bade zusetzt, wie z. B. Natriumbisulfit und Alaun.

Bei allen unseren Versuchen haben wir zu dem gleichen Volum der Thiosulfatlösung wachsende Gewichtsmengen von reinem, gutgewaschenem Bromsilber hinzugesetzt, das im Dunkeln bereitet war.

Eine erste Reihe von Versuchen, die mit Thiosulfatlösungen von 5—6% Gehalt angestellt wurde, gestattete uns, den Einfluß der Konzentration der Natriumthiosulfatlösungen auf die Grenze ihrer Verwendbarkeit zu bestimmen.

In einer zweiten Reihe von Versuchen haben wir zu der normalen Fixiernatronlösung (15%) die gebräuchlichen Mengen von Natriumbisulfit und Chromalaun hinzugefügt, und wir haben untersucht, ob diese Zusätze einen Einfluß auf die Erscheinung, die uns beschäftigt, ausüben.

Bei jedem Versuch wurde ein Tropfen der Lösung entnommen und auf einem Streifen Filtrierpapier ausgebreitet, der dann dem Licht und der feuchten Luft ausgesetzt wurde.

Es wurde in jedem Fall das Maximalgewicht vom Bromsilber bestimmt, das man in jeder Thiosulfatlösung auflösen konnte, ohne daß eine Bräunung entstand.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen verzeichnet:

a) Einfluß der Konzentration der Natriumthiosulfatlösung.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI
5%	2 g	1,25 g	62%	3,8 g	33%
15 „	6,3 „	3,8 „	60 „	11,4 „	33 „
45 „	20,5 „	5 „	24 „	34,2 „	15 „

b) Einfluß des Natriumbisulfits mit und ohne Chromalaun.

Tabelle 2.

VII	VIII	IX	X	XI	XII
15 %iges Thiosulfat .	6,3	3,8	60 %	11,4	33 %
15 %ige Bisulfitlauge .	6,1	1,65	27 „	11,4	14,5 „
15 %iges Thiosulfat . 1,5 %ige Bisulfitlauge 0,5 %iges Chromalaun	5,9	2,2	38 „	11,4	20 „

I. Gehalt der Thiosulfatlösung.

II. Gewicht des Bromsilbers, das in 100 ccm der Flüssigkeit gelöst werden kann.

III. Maximalgewicht des Bromsilbers, das ohne spätere Vergilbung gelöst werden darf (in 100 ccm der Flüssigkeit).

IV. Verhältnis zwischen dem Maximalgewicht des Bromsilbers, das ohne spätere Vergilbung gelöst werden darf, und dem Gewicht, das der Sättigung entspricht.

V. Berechnetes Bromsilbergewicht, das nötig ist, um die Verbindung $S_2O_3Na_2 + S_2O_3Ag_2$ zu bilden.

VI. Verhältnis zwischen dem Maximalgewicht des Bromsilbers, das ohne spätere Vergilbung gelöst werden darf, und dem Gewicht, das dem Salze $S_4O_6Ag_2Na_2$ entspricht.

VII. Gehalt und Zusammensetzung der Fixierlösung.

VIII. Gewicht des Bromsilbers, das in 100 ccm der Flüssigkeit gelöst werden kann.

IX. Gewicht des Bromsilbers, das in 100 ccm der Flüssigkeit ohne spätere Vergilbung des Negativs gelöst werden darf.

X. Verhältnis zwischen dem Maximalgewicht des Bromsilbers, das ohne spätere Vergilbung gelöst werden darf, und dem Gewicht, das der Sättigung entspricht.

XI. Berechnetes Bromsilbergewicht, das nötig ist, um die Verbindung $S_2O_3Na_2 + S_2O_3Ag_2$ zu bilden.

XII. Verhältnis zwischen dem Maximalgewicht des Bromsilbers, das ohne späteres Vergilben gelöst werden kann, und dem Gewicht, das dem Salz $S_4O_6Ag_2Na_2$ entspricht.

Diese Resultate zeigen im Vergleich mit denen, die Gaedicke erhalten, daß man einer Natriumthiosulfatlösung ein bedeutend größeres Gewicht Bromsilber zusetzen kann, als dasjenige ist, das der Genannte für Silbernitrat bestimmt hat. Gaedicke hat tatsächlich gefunden, daß man, um jede spätere Vergilbung zu vermeiden, einer Thiosulfatlösung, die etwa 15 % Natriumthiosulfat enthält, nicht mehr zusetzen darf, als den zehnten Teil des Silbernitrats, das man zusetzen kann, ohne einen Niederschlag zu erhalten.

Aus der Tabelle 1 sieht man, daß man zu einer Thiosulfatlösung von 15 % etwa 60 % des Gewichtes vom Bromsilber, das der Sättigung entspricht, zusetzen kann.

Man sieht ferner, daß bei sonst gleichen Bedingungen die verdünnten Lösungen eine bessere Ausnutzung des Fixiernatrons gestatten, und daß für dieselbe Konzentration die Lösungen des Natriumthiosulfats, die mit Natriumbisulfit angesäuert sind, nicht in derselben Weise ausgenutzt werden können als dieselben Lösungen ohne Bisulfitzusatz. Das Verhältnis des ausnutzbaren Fixiernatrons erniedrigt sich in diesem Falle von 60 auf 27 %, aber es erhebt sich auf 38 % durch Zusatz von Chromalaun.

Wenn man nach diesen Resultaten die Anzahl der Platten 9×12 berechnet, die man (ohne ein späteres Bräunen befürchten zu müssen) mit 1 l Natriumthiosulfatlösung von 15 % mit und ohne Zusatz von Natriumbisulfit und Chromalaun fixieren darf, so findet man folgende Resultate (wenn man annimmt, daß ein 9×12 Negativ an das Fixierbad 0,3 g Bromsilber abgibt):

	Platten 9×12
Für 1 l Fixierbad zu 15 % etwa	100
„ „ „ „ + 1,5 % flüssigem Natriumbisulfit .	50
„ „ „ „ „ „ „ + 0,5 % Chromalaun	75

Wenn man die Gewichtsmengen von Bromsilber, die zulässig sind, um die Lösungen des Natriumthiosulfats zu sättigen, mit denen vergleicht, die den Formeln der Doppelsalze entsprechen, die sich voraussichtlich im Fixierbade bilden,[2]) so findet man, daß die erstgenannten Mengen erheblich geringer sind als die letzteren. So lösen 100 ccm Natriumthiosulfatlösung zu 15 % (das sind 15 g kristallisiertes Salz) 6,3 g Bromsilber.

Da diese gesättigte Lösung bei Gegenwart eines Überschusses von Silbersalz gemacht ist, so mußte sich $S_4O_6Ag_2Na_2$ bilden. Aber dieses Salz verlangt theoretisch 11,4 g Bromsilber auf 15 g Natriumthiosulfat. Das ist etwa das Doppelte der Menge, die der Sättigung entspricht.

Übrigens tritt diese Sättigung ein ohne Bildung des weißen unlöslichen Niederschlages, der sich leicht in Schwefelsilber zersetzt und das Salz $S_4O_6Ag_2Na_2$ charakterisiert, ein Niederschlag, den man erhält, wenn man Silbernitrat in Natriumthiosulfat bringt.

Die Gewichtsverhältnisse von Bromsilber und Natriumthiosulfat in den mit Bromsilber gesättigten Lösungen entsprechen keiner der für die Körper angegebenen Formeln, die bisher als in dieser Lösung entstehend bezeichnet wurden.

Die Reaktionen, die beim Fixieren der Bromsilberplatten stattfinden, scheinen sich also nicht so abzuspielen, wie man gewöhnlich angibt.

Wir haben uns vorgenommen, diese Frage in einer späteren Studie zu klären.

Schlußfolgerungen von praktischer Bedeutung.

Um das spätere Vergilben der Bromsilber-Gelatinenegative zu verhindern, ist es angebracht:

1. Nicht mehr als 100 Platten 9×12 in 1 l der Lösung des Fixiernatrons von 15 % zu fixieren.

2. Nicht mehr als 50 Platten zu fixieren in 1 l Fixierbad, das 15 % Fixiernatron und 1,5 % Natriumbisulfit enthält.

3. Nicht mehr als 75 Platten zu fixieren in einem Fixierbade, das 15 % Fixiernatron, 1,5 % Natriumbisulfit und 0,5 % Chromalaun enthält.

4. Man kann praktisch den Moment erkennen, in dem das Fixierbad verworfen werden kann, indem man einen Tropfen des Bades auf Filtrierpapier ausbreitet und beobachtet, ob der Fleck sich bräunt, wenn man ihn einige Zeit der feuchten Luft und dem Lichte aussetzt.

Anmerkungen.

1) Eders Jahrbuch derPhotographie.

2) Man nimmt an, daß sich folgende drei Verbindungen in dem Fixierbade der Bromsilberplatten bilden können, wenn man immer geringere Mengen Thiosulfat im Verhältnis zum Silbersalz verwendet:

1. Thiosulfat-Doppelsalz von Natrium und Silber $(S_2O_3)_3Ag_2Na_4$ aus 3 Molekülen Natriumthiosulfat und 2 Molekülen Bromsilber.

2. Thiosulfat-Doppelsalz von Natrium und Silber $(S_2O_3)_2Ag_2Na_2$ aus 2 Molekülen Natriumthiosulfat und 2 Molekülen Bromsilber.

3. Silberthiosulfat $S_2O_3Ag_2$ aus einer kleinen Menge Natriumthiosulfat auf einen Überschuß von Silbersalz.

Das erste Salz ist weiß, unlöslich in Wasser und löslich in Natriumthiosulfat. Das zweite Salz ist weiß, unlöslich in Wasser und in Natriumthiosulfat. Es zersetzt sich nach und nach im Lichte, indem es Schwefelsilber bildet. Das dritte Salz endlich zersetzt sich sofort nach seiner Entstehung, indem es Schwefelsilber gibt.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Untersuchungen über das Spektrum von Strontium im Orangen und Roten.

Von Peter Jechel.

Einleitung.

Als Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1859 die Spektralanalyse begründeten, glaubte man in ihr das wichtigste Hilfsmittel der chemischen Analyse gefunden zu haben. Sind auch mit Hilfe der neuen Entdeckung viele unbekannte Elemente ermittelt und wichtige Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung der Himmelskörper gegeben worden, so hat die Spektralanalyse doch nicht die Erwartungen erfüllt, die man in bezug auf ihre Anwendung in der qualitativen chemischen Analyse auf sie setzte. Die Spektroskopie dagegen hat besonders in den letzten zehn Jahren der wissenschaftlichen Forschung ein ganz neues Feld, auf dem die Arbeit fruchtbringend zu werden verspricht, erschlossen; sie führt uns einen bedeutenden Schritt voran in der Erkenntnis des Wesens, der Kräfte und Bewegungen der Atome und ihrer Ladungen. Wenn man in den Schwingungszahlen, die den Linien irgend eines Spektrums entsprechen, die Schwingungszahlen des emittierenden Teilchens, des Molekels, Atoms oder ihrer elektrischen Ladung sieht, so ist es klar, daß man durch Feststellen von Gesetzmäßigkeiten zwischen den Spektrallinien eines Elementes einerseits und andererseits durch Vergleichen mit denen anderer verwandter Elemente sowohl Aufschlüsse über den molekularen Bau der Elemente selbst als auch Beziehungen zwischen dem Aufbau verschiedener verwandter Elemente untereinander erhalten kann. Seit den Anfängen der Spektroskopie hat man nach solchen Gesetzmäßigkeiten gesucht, aber erst seit etwa 20 Jahren ist dieses Streben von Erfolg begleitet.

Man unterscheidet Linien- und Bandenspektra, deren fundamentaler Unterschied darin besteht, daß erstere vom Atom, letztere vom Molekel erzeugt werden. Den Linienspektren wandte man zuerst seine Aufmerksamkeit zu und fand eine Anzahl wichtiger Gesetzmäßigkeiten. Trotzdem die Bandenspektra schon bei oberflächlicher Betrachtung einen regelmäßigen Bau vermuten ließen und daher für die Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten geeigneter erscheinen mußten, wurden sie doch gegenüber den Linienspektren stark vernachlässigt. Dies hatte wohl hauptsächlich seinen Grund

in dem Mangel an vollkommenen spektroskopischen Apparaten und besonders der Gitter mit großer Dispersion, welche erst eine Auflösung der Banden, die zur Feststellung von Gesetzmäßigkeiten unbedingt erforderlich war, möglich machte. Daher finden wir auch erst ein tieferes Eindringen in das Wesen und die Struktur der Bandenspektren, seitdem in den Gittern und vor allem den Konkavgittern dem Forscher ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben wurde. — Die Konkavgitter, in deren Konstruktion das Hauptverdienst Rowlands zu sehen ist, vereinigen nämlich die Wirkungen der Gitter mit denen der Hohlspiegel, d. h. sie entwerfen von einem leuchtenden Punkte reelle Spektra ohne Dazwischenschalten irgendwelcher Linsen. Hierdurch wird die chromatische Aberration, vor allem die Absorption vermieden. Ferner sind sämtliche Gitterspektra normal, d. h. der Abstand zweier Linien oder Farben eines Spektrums ist stets dem Wellenlängenunterschied proportional.

Einen nicht minder großen Fortschritt neben diesem neuen Hilfsmittel war die Entwickelung der photographischen Trockenplatten und die Entdeckung ihrer Sensibilisierung durch H. W. Vogel.

Bandenspektren und Gesetze von Deslandres.

Untersucht man nun mit einem Gitter von großer Dispersion eine Bande, so sieht man, daß von einer Linie, die gewöhnlich die schärfste aller anderen ist, und die man den Kopf der Bande heißt, zahlreiche feine Linien ausgehen, deren Abstände voneinander immer größer werden, je weiter sie von dem Kopfe entfernt sind. Gleichzeitig nimmt die Helligkeit der Linien mit ihrer Entfernung ab. Eine solche Bande nennt man aufgelöst. Je nachdem die Linien von dem Kopfe aus nach Rot oder nach Violett ausgehen, sagt man, die Bande laufe oder sei abschattiert nach Rot oder nach Violett. Auf diese Bande kann sich nun in gewissem Abstande vom Kopfe eine zweite, eine dritte usw. lagern, derart, daß die aufeinander folgenden Abstände der Bandenköpfe mit ihrer Entfernung vom ersten Kopfe abnehmen, womit zugleich auch eine Intensitätsabnahme verbunden ist. Man nennt eine solche Gruppe eine Serie von Bandenköpfen. Auch diese kann man wieder als eine Bande auffassen, die aber in entgegengesetzter Richtung verläuft wie eine einzelne Bande. Auch besteht noch der Unterschied, daß bei einer Serie der erste Kopf die schwächste Linie ist. Solche Gruppen von Serien können sich nun wieder-

holen, wobei gewöhnlich die Zahl der Köpfe in jeder folgenden um eins abnimmt, auch pflegt der Abstand der aufeinander folgenden Seriengruppen kleiner zu werden, so daß man die Gruppen zusammen wieder als ein ähnliches Band auffassen kann, wie eine einzelne Gruppe es bildet.

Nachdem Thalén, Lecoq, Stoney, der statt der Wellenlängen die Schwingungszahlen in die Untersuchung einführte, und viele andere vergeblich versucht hatten, Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren zu entdecken, gelang es Deslandres durch eingehende Untersuchung an Banden, besonders denen des Stickstoffes, angenähert richtige Gesetze über ihren Bau festzustellen.

Seine Gesetze fasse ich in folgendem Wortlaute:

1. Banden bestehen aus einer Serie von Linien, deren Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe bilden und folgender Gleichung folgen:

$$N = a \pm Am^2,$$

wo a die Schwingungszahl des Kopfes, A eine zu bestimmende Konstante bedeutet und m von O an die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

2. In den meisten Banden sind mehrere nahezu identische Serien vorhanden, wobei die Zahl der Serien die gleiche ist für alle Bänder, welche derselben Substanz angehören.

3. Die Köpfe der Banden bilden Serien, welche ähnlich angeordnet sind wie die Serien der Linien (Serien von Köpfen), d. h. sie folgen der Gleichung:

$$N = C \pm Bn^2.$$

Deslandres selbst bezeichnet seine Gesetze als erste Annäherung. Sie stellen die Struktur einer Bande nicht vollständig dar. Kayser und Runge wiesen zuerst darauf hin, indem sie das erste Gesetz an der Cyanbande 3883,55 prüften. Bis zur 60sten Linie stellt die Formel die Bande gut dar, dann folgen aber Abweichungen, die in dem Gesetze selbst begründet sein müssen. In gleicher Weise konnte das zweite und dritte Deslandressche Gesetz durch Kayser und Runge als nicht ganz zutreffend erwiesen werden. Thiele fand dann, daß die Abstände der einander folgenden Linien einer Bande nicht dauernd zunehmen, sondern ein Maximum erreichen, um dann wieder abzunehmen und schließlich in einer einzigen Linie auslaufen. Diese bezeichnet er als „Schwanz" der Bande. Kayser und Runge bestätigten diese Theorie, ebenso King, Leinen und Jungbluth.

In vorliegender Arbeit konnte nur das dritte Deslandressche Gesetz geprüft werden, da keine einzige Bande trotz der großen Dispersion des Gitters aufgelöst war. Das dritte Gesetz sagt aus, daß man eine Serie von Köpfen darstellen kann durch die Gleichung:

$$N = C \pm B n^2,$$

wo jetzt aber C die Schwingungszahl eines Kopfes darstellt, wenn man sich die Serie zu einer vollständigen Bande ergänzt denkt. Dieser Kopf ist aber in Wirklichkeit nicht vorhanden, da in der Gegend des Kopfes eine Anzahl von Linien fehlt. Man weiß also nicht, bei welcher Ordnungszahl von m man beginnen soll. Deslandres hebt nun diese Schwierigkeit, indem er die obige Gleichung in anderer Form schreibt:

$$N = A \pm B (m + C)^2,$$

wo A die Schwingungszahl des hypothetischen Kopfes, also eine Konstante und C den Abstand dieses Kopfes von dem hellsten Kopfe der Serie bedeutet; m durchläuft nun, wie klar ersichtlich, die Reihe der ganzen Zahlen von O an. Das positive oder negative Vorzeichen ist zu nehmen, wenn die Serie nach Violett oder nach Rot läuft.

Diese Gleichung hat Fabry, der das dritte Deslandressche Gesetz für die Verteilung der Köpfe in einer Serie an den Banden der Fluoriden der Erdalkalimetalle prüft, etwas umgeändert, indem er B in die Klammer bringt, also schreibt:

$$N = A \pm (B m + C)^2.$$

Diese Form habe ich ebenfalls verwertet. Da die sämtlichen von mir in vorliegender Arbeit gemessenen Serien nach Rot abschattiert sind, so war die Formel:

$$N = A - (B m + C)^2$$

anzuwenden. Zur Berechnung der Konstanten nahm ich drei Linien, und zwar stets die stärkste am Anfange, eine in der Mitte und die letzte oder eine der letzten, die noch gut anzupunktieren war. Das Verfahren, welches andere vor mir, wie Rösch, einschlugen, habe ich deshalb nicht gewählt, weil man mit Hilfe dreier Werte, die am Anfange der Kurve, welche die Banden darstellt, also eng nebeneinander liegen, eine strenge Prüfung des Deslandresschen Gesetzes nicht vornehmen kann; denn die kleinsten Fehler beim Messen dieser drei Linien machen sich in dem weiteren Verlaufe der Kurve, welche das Deslandressche Gesetz ergibt, durch

fortwährend steigendes Abweichen von der Bandenkurve geltend. Die gemessenen und berechneten Werte von Rösch zeigen dies deutlich.

Nimmt man dagegen die drei von mir gewählten Werte zur Bestimmung der Koestanten, so muß die Deslandressche Kurve die Bandenkurve in diesen drei Punkten schneiden, dazwischen ergeben sich dann Abweichungen, die durch die Unzulänglichkeit der Deslandresschen Formel bedingt sind. Aus der Größe und der Regelmäßigkeit dieser Abweichungen kann man aber deutlicher erkennen, inwieweit die Deslandressche Formel gilt.

Frühere Arbeiten über Strontium.

In der Literatur sind manche Angaben über Versuche, die man mit Strontium machte, enthalten.

Schon Kirchhoff und Bunsen teilen in einer ihrer ersten Arbeiten mit, daß bei Strontiumchlorid 8 Linien sehr ausgezeichnet seien, sechs rote nämlich, eine orange und eine blaue, von denen die roten Linien als „breite helle Bänder mit dazwischen gelagerten dunklen Streifen“ erscheinen. Mitscherlich untersuchte Chlorstrontium im Bunsenbrenner und zeichnete die charakteristischsten Linien, die offenbar die schon von Kirchhoff und Bunsen entdeckten sind. Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt er zu der Erkenntnis, daß das Spektrum zusammengesetzt sei aus dem Spektrum des Metalles und des Oxyds. Huggins erzeugt das Spektrum mit metallischem Strontium. Er findet es außergewöhnlich schön, da die Linien zahlreich, schmal und scharf seien. Bemerkenswert sei es wegen mehrerer „heller nebliger Säulen“ (bright nebulous columns) im Roten und Orangen, welche feine Linien zu enthalten schienen. Eine Zeichnung der von ihm beobachteten Linien zeigt die „nebligen Säulen“ schraffiert dargestellt. Thalén und Lecoq stellen die Wellenlängen von vielen Strontiumlinien fest, darunter auch mehrerer im Roten und Orangen. Die Messungen von Thalèn wie die von Huggins habe ich zum Vergleiche mit den meinigen in einer späteren Tabelle zusammengestellt. Lockyer hat keine Messungen im Roten vorgenommen, wohl aber dort, ähnlich wie Huggins, breite Bänder beobachtet, die er als aus einzelnen Linien bestehend zeichnet. Liveing und Dewar haben Umkehrungen gesehen und ebenfalls einzelne dunkle Bänder (dark bands) in dem weniger brechbaren Teile des Spektrums. Ciamician sucht die Homologieverhältnisse zwischen den Erdalkalimetallen

darzustellen und fertigt Zeichnungen der Linienspektra dieser Metalle an; Messungen hat er, soviel mir bekannt, nicht veröffentlicht. Kayser und Runge photographierten dann 1891 das Strontiumspektrum und nahmen genaue Messungen vor. Sie haben eine große Anzahl Strontiumlinien neu gefunden, im ganzen deren 30. Zur Erzeugung des Spektrums wurde Strontiumchlorid verwandt. Ihre Aufnahmen reichen bis zur Wellenlänge 660 $\mu\mu$. Daß Kayser und Runge innerhalb des von mir beobachteten Gebietes nicht auch die von mir dort entdeckten Linien erhielten, wird wohl in der Unempfindlichkeit ihrer Platten, die sie selbst sensibilisieren mußten, gelegen haben. Eder und Valenta, die Strontiumnitrat und Strontiumchlorid in der Bunsenschen Flamme einer Untersuchung unterwerfen, finden ebenfalls, daß die roten Banden eine große Helligkeit besitzen, verschwommen erscheinen und in ein kontinuierliches Spektrum eingebettet sind. Lehmann photographierte mittels selbst sensibilisierter Platten das ultrarote Spektrum der Erdalkalimetalle, konnte aber dort von Strontium keine Linien finden, bemerkt jedoch, daß im äußersten sichtbaren Rot eine größere Anzahl Linien vorhanden sei. Seiner Arbeit gibt er eine Photographie von Strontium bei, welche deutlich fünf verschwommene Gruppen erkennen läßt. Hagenbach und Konen bringen Strontiumnitrat in den Kohlebogen und die Leuchtgassauerstoffflamme. Ihre Photographien, denen sie eine Wellenlängenskala beigegeben haben, zeigen, daß etwa bei λ 6750, λ 6610, λ 6480, λ 6360, λ 6237 Bandenköpfe liegen, die auch von mir gefunden wurden. Außerdem sind im roten Teile bei ihnen noch Linien bei λ 6551, λ 6387, λ 6618 (?), λ 6504, λ 6408, λ 6381 zu sehen. Eine genaue Messung all dieser Linien ist in ihrem Atlasse nicht vorhanden. Die letzten Angaben über Strontiumchlorid fand ich bei Olmstedt: „*Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen.*“ Er untersucht u. a. Strontiumchlorid in der Leuchtgassauerstoffflamme vom Gelben bis ins Ultraviolette und findet dort eine Menge von Banden, die er bis auf 0,1 und 0,01 Å genau mißt und die ähnlich den von mir beobachteten Banden gelagert zu sein scheinen.

Wie aus der Literatur über Strontium hervorgeht, sind also im orangen und roten Teile des Spektrums bis jetzt keine oder wenige genaue Messungen vorgenommen worden. Dies wurde erst möglich, seitdem Platten hergestellt werden konnten, die eine größere Empfindlichkeit im Roten besitzen. Das Verfahren, die Platten

selbst zu sensibilisieren, ist immer umständlich, zeitraubend und meistens auch wenig Erfolg versprechend. Zudem tritt noch der Übelstand hinzu, daß sie sich nur wenige Tage halten und dann ihre Empfindlichkeit verlieren. — Als einen großen Erfolg in der photographischen Technik kann es daher bezeichnet werden, daß es einer englischen Firma, Wratten & Wainwright gelungen ist, Platten in den Handel zu bringen, die bis λ 8000 empfindlich sein sollen; wahrscheinlich gilt dies aber nur für außerordentlich lichtstarke Spektren, wie das Sonnenspektrum. Bei langer Expositionszeit für den Eisenbogen reichte die Empfindlichkeit, wie im hiesigen Institute konstatiert wurde, noch bis λ 7600. Über ihre Platten schreibt obige Firma folgendes:

„The plates are very free from grain and consequently easy to measure either for spectrum lines or for stars.“

Diese Angaben habe ich bei meinen Aufnahmen bestätigt gefunden. Die Platten hatten eine gute Empfindlichkeit und gaben das Spektrum klar und scharf, ohne daß ein Schleier zu bemerken war.

Auf einen schätzenswerten Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Kayser unternahm ich es daher, die schon oben öfters erwähnten und von Lehmann photographierten Banden und Linien des Strontiums im Orangen und Roten mit den rotempfindlichen Platten einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Eigene Untersuchungen, Apparate und Methode.

Die Aufnahmen wurden an dem großen Rowlandschen Konkavgitter gemacht, das einen Krümmungsradius von 6,6 m und 20000 Linien pro inch hat. Dies Gitter besitzt die größte Dispersion von den im Bonner physikalischen Institute vorhandenen. Die Rowlandsche Aufstellung, in der das Gitter früher verwendet wurde, ist jetzt durch die weit bequemere Abneysche ersetzt. Die erste Justierung des Apparates wie: richtige Stellung von Gitter und Kassette usw. wurde im wesentlichen in der von Kayser (Spektroskopie I) angegebenen Weise vorgenommen. Eine Wellenlängenskala, die an der halbkreisförmigen Schiene aufgetragen wurde, wurde in der Weise erhalten, daß zunächst für einige charakteristische Eisen-, Natrium-, Thallium- und Lithiumlinien I. und II. Ordnung die Spaltstellungen ermittelt wurden. Aus ihren Wellenlängen als Abszissen und den zugehörigen Kreisbögen als Ordinaten ergab sich eine Kurve, aus der für je 100 Å die zugehörigen Bogen ab-

gelesen wurden. Die so gefundenen Stellen wurden dann mit den ihnen entsprechenden Wellenlängen an der Schiene aufgezeichnet. In ähnlicher Weise wurden aus empirisch gefundenen Spaltrichtungen und den Wellenlängen sämtliche Spaltrichtungen für jede beliebige Wellenlänge interpoliert. Die Höhe des Spaltes konnte an allen Stellen beibehalten werden, ein Zeichen dafür, daß die Schiene vollkommen horizontal justiert ist.[1])

Als Lichtquelle benutzte ich den elektrischen Bogen zwischen homogenen Kohlestäben, die bei städtischem Strome nach Einschalten von Widerständen mit einer Stromstärke von 8 Ampère brannten. Bei meinen ersten Versuchen versah ich die positive Kohle mit einer etwa 3 mm breiten Bohrung, in welche Strontiumchlorid mittels eines Eisenstäbchens eingestampft wurde. Hierdurch glaubte ich das Spektrum von Strontium für längere Zeit zu erhalten, allein bei der großen Flüchtigkeit der Chlorverbindungen war die kleine Menge des Salzes schnell verdampft, und das Licht des Kohlebogens wurde vorherrschend. Daher mußte ich zu einer umständlicheren, aber sicher gehenden Methode greifen. Die untere positive Kohle mit einem Durchmesser von etwa 12 mm wurde etwas ausgehöhlt und in diese Höhlung von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Löffel das Salz eingeführt. Durch Zusammendrehen der Kohlen wurde der Bogen entzündet und bis zur gewünschten Länge auseinander gezogen. Das Licht hatte eine schöne karmoisinrote Farbe, solange Salz verdampfte; nahm die Färbung ab, so löschte ich den Bogen aus und führte eine neue Quantität $SrCl_2$ ein. Dies mußte etwa alle 3—5 Minuten geschehen. Beim Anzünden des Bogens wurde stets mit der Hand das Licht eine Zeitlang abgeblendet, bis die Kohlen die genügende Entfernung erreicht hatten. So vermied ich, daß direktes Licht der glühenden Kohlen selbst auf die Platten fiel und einen kontinuierlichen Grund erzeugte. Durch das wiederholte Einführen des Salzes war das Licht dauernd sehr intensiv. Mittels einer Linse wurde das Bild des Bogens auf den Spalt, der bis auf eine Länge von $1^1/_2$ cm abgeblendet war, in natürlicher Größe entworfen. Durch das teilweise Abblenden des Spaltes konnte die Entfernung der Kohlen voneinander beschränkt werden, wodurch ich ein ruhiges Brennen und größere Lichtintensität erreichte. Die Breite des Spaltes war so gewählt,

1) Im übrigen verweise ich auf die Arbeit von Kochen (diese Z. **5.** 285. 1907), worin der Verfasser, mit dem ich die Justierung des Gitters vornahm, eingehender berichtet.

daß das Spektrum möglichst scharf, die Lichtstärke aber nicht zu sehr geschwächt wurde.

Da sich auf den roten Teil des Spektrums I. Ordnung der violette Teil des Spektrums II. Ordnung überlagert, so mußte Sorge getragen werden, daß bei Aufnahme des roten Strontiumspektrums die Strahlen II. Ordnung absorbiert wurden. Es wurde daher eine Glaslinse mit Lichtfilter angewendet. Als solches diente eine konzentrierte etwa 1 cm dicke Schicht einer Lösung von Kaliumbichromat, die dicht vor dem Spalte ihre Aufstellung fand. Diese Lösung absorbiert vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 520 $\mu\mu$, so daß man bei Anwendung dieses Filters das rote oder ultrarote Spektrum I. Ordnung bis zur Wellenlänge 1000 $\mu\mu$ untersuchen kann. Für die Eisenaufnahme nahm ich eine Quarzlinse ohne Lichtfilter. Quarz läßt bekanntlich die kürzeren Wellenlängen bis 1800 Å durch.

Wurde das Strontiumspektrum aufgenommen, so war der untere Teil der Platte abgeblendet, bei Aufnahme des Vergleichsspektrums der obere, jedoch so, daß beide Spektren in der Mitte etwas übereinander griffen. Die Dauer der Belichtung währte mit den Unterbrechungen, die durch das oftmalige Einfüllen des Salzes entstanden, 70 Minuten, während sie bei dem Vergleichsspektrum nur 15 Minuten betrug. Als Platten dienten die schon oben erwähnten von Wratten & Wainwright. Entwickelt wurde in vollständiger Dunkelheit mit Agfaentwickler, dem einige Tropfen einer 10prozentigen Bromkaliumlösung, um Schleier auf den Platten zu vermeiden, zugesetzt waren. Nach einigem Ausprobieren fand ich eine Entwicklungsdauer von etwa 10 Minuten. Das Fixieren geschah in der üblichen Weise mit unterschwefligsaurem Natron. Von dem Spektrum der Kohlen selbst war nichts zu sehen. Dies konnte ich deshalb konstatieren, weil ich vorher den Kohlebogen in derselben Stellung aufgenommen hatte. Interessant ist diese Aufnahme der homogenen Kohle dadurch, daß keine Banden mehr zu erkennen sind, sondern Tausende dicht gedrängter Linien sich nebeneinander lagern.

Das Ausmessen der Platten geschah mit etwa zehnfacher Vergrößerung auf der nach Anweisungen von Prof. Kayser von Wolz in Bonn konstruierten Teilmaschine, die eine Ganghöhe von 0,33 mm hat und $^1/_{1000}$ einer Umdrehung abzulesen gestattet. Ausführlich ist diese Maschine im I. Bande der Spektroskopie von Prof. Kayser beschrieben und abgebildet. Die Normalen wurden dem Eisenatlas

von Kayser und Runge und die zugehörigen Wellenlängen den Kayserschen Tabellen entnommen. Sie hatten einen Abstand von ungefähr je einem Zentimeter. Die Messung selbst geschah in der Weise, daß die Platte von Rot nach Violett und zurück unter dem Fadenkreuz vorbeigeführt und die Schraubenhöhe markiert wurde. Durch Verschieben der Platte um etwa eine halbe Umdrehung und eine zweite Messung wurden dann die periodischen Fehler der Schraube beseitigt. Das Mittel aus den vier Messungen war die *erste* Messung, in gleicher Weise wurde eine *zweite* vorgenommen. Aus den Abweichungen der gemessenen Normalen und ihren Wellenlängen der Kayserschen Tabelle wurde eine Korrektionskurve konstruiert, nach welcher die gemessenen Wellenlängen korrigiert wurden. Das Mittel aus zwei solchen Werten war die *definitive* Messung. Als Genauigkeit der jedesmaligen Einstellung habe ich die mittlere Abweichung der korrigierten Werte bezeichnet; sie beträgt bei den Linien etwa 0,006 Å, bei den Banden schwankt sie zwischen 0,006 und 0,010 Å. Da aber viele Bandenköpfe wegen ihrer Unschärfe nur durch Einstellen des Fadenkreuzes auf einen Punkt, wodurch die Lage der Linien markiert war, gemessen werden konnten, so ist es nicht ausgeschlossen, daß bei vielen Köpfen die Genauigkeit der Messung auf etwa 0,1 Å herabsinkt.

Bei der Methode des Übereinanderphotographierens zweier Spektren verschiedener Ordnungen treten ferner Fehler dadurch auf, daß eine Linie II. Ordnung mit der Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ nicht genau an derselben Stelle entworfen wird, wie die Linie I. Ordnung von der Wellenlänge λ. Die Koinzidenzmethode ist also nicht absolut richtig. Sodann verdoppeln sich auch hierbei die in den Messungen der Normalen vorhandenen Fehler. Ein weiterer Übelstand ist der, daß die Bandenköpfe oft so unscharf waren, daß ich sie wohl noch mit der Lupe sehen konnte, unter dem Mikroskop dagegen vollständig verschwanden. Ich mußte daher mittels einer feinen Nadel die Köpfe anpunktieren und auf diesen Punkt einstellen. Unter diesen Umständen ist es daher wohl kaum möglich, eine größere Genauigkeit in den Messungen als die oben angegebene zu erreichen.

Aussehen des Spektrums.

Das Strontiumspektrum im Orangen und Roten besteht aus *Linien* und *Banden*. Gewöhnlich nimmt man an, daß erstere dem Metall angehören, während letztere durch das Oxyd hervor-

gerufen werden. Dem Strontiumchlorid als Verbindung können die Banden nicht zufallen, da bei der hohen Temperatur des elektrischen Bogens Dissoziation eintritt.

Der von mir untersuchte Teil des Strontiumspektrums zeigt *fünf* Gruppen, von denen die drei ersten, nach Rot zu liegenden als verschwommene, nebelige Flecke (neboulous columns, Huggins) erscheinen und in einem kontinuierlichen Grund eingebettet sind, der auch die drei Gruppen miteinander verbindet. Vor der ersten Gruppe liegen, weit nach Rot hinaus, drei scharfe Linien, die beiden ersten λ 6892,935 und λ 6878,659 stehen isoliert auf der glashellen Platte. Hinter der zweiten beginnt ein ganz schwacher kontinuierlicher Grund, der vor der dritten Linie seine größte Dichte erreicht, um dann bis zur ersten Gruppe wieder zu verblassen.

Diese setzt mit der kurzen Bandenserie A_1 ein: sie ist noch von einer äußerst schwachen Nebenserie begleitet, von der eben noch 3 Köpfe sichtbar sind. Hinter dem vierten Kopfe der Serie A_1 beginnt eine viel stärkere und deutlicher ausgeprägte, ebenfalls kurze Bandenserie, die ich mit A_2 bezeichnet habe. Deutlich lassen sich nur fünf Köpfe erkennen. Nun folgt ein buntes Gewirr von zahllosen, oft sehr feinen und ganz verschwommenen Linien, alle in einen starken kontinuierlichen Grund eingebettet. An manchen Stellen glaubt man Serien zu erkennen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob zahllose aufgelöste Banden und Serien regellos übereinander gelagert wären.

Die *zweite* Gruppe schließt sich fast unmerklich an die erste an. Sie beginnt mit einer ziemlich scharfen, ebenfalls sehr kurzen Bandenserie B. Der kontinuierliche Grund, der hier etwas heller ist, setzt bei dem dritten Kopfe wieder stärker ein. Es scheint, als ob sich in demselben eine Doppelserie von aufgelösten, verschwommenen Banden von Violett nach Rot hinziehe. Nach Violett wird der Grund wieder heller, erreicht dann aber in der dritten Gruppe seine größte Dichtigkeit. In den äußersten Teilen der zweiten und dritten Gruppe liegen einige deutliche Metallinien.

Denkt man sich die beiden ersten Gruppen aufeinander gelegt, so kann man sich ungefähr ein Bild von der Zusammensetzung der *dritten* Gruppe machen. Trotz des komplizierten Baues dieser Gruppe gelang es mir endlich doch, wenigstens ein Bruchstück einer Bande zu entdecken. Dies ist eine Doppelserie von Bandenköpfen und scheint bei λ 6477,823 zu beginnen. In Tabelle 3 (s. S. 335)

ist sie mit *C* bezeichnet. Eine Prüfung des Deslandresschen Gesetzes war hier unmöglich. In dieser Serie ist der kontinuierliche Grund am dichtesten, bald nimmt er jedoch wieder ab, um schließlich vor der vierten Gruppe gänzlich zu verschwinden. In der dritten und besonders zwischen der dritten und vierten Gruppe liegt eine Menge von starken Strontiumlinien.

Die *vierte* Gruppe hebt sich am schärfsten gegen alle anderen ab. Sie besteht aus zwei sehr starken Serien D_1 und D_2, von denen die zweite kurz hinter dem dritten Kopfe der ersten beginnt. Die Köpfe liegen bei beiden Serien enger aneinander als bei den vorher beschriebenen. Am weitesten ist die zweite Serie zu verfolgen, sie scheint sich, je weiter man nach Violett geht, in eine Unmenge äußerst feiner Linien aufzulösen.

Es folgt nun die *fünfte* und letzte Gruppe. Sie ist die schwächste von allen. Mehrere sehr schwache Serien mit dicht gedrängten Köpfen lagern sich übereinander. Es gelang mir, eine etwas deutlichere zu messen, sie ist mit *E* bezeichnet und in Tabelle 3 zu finden. Hinter dieser Gruppe zieht sich noch ein ganz schwacher kontinuierlicher Grund hin, in welchem noch einige scharfe Strontiumlinien auftreten. Bildet man aus Tabelle 3 die Differenz der Schwingungszahlen der ersten Köpfe der Serien in den fünf Gruppen, so findet man für die Abstände die in Tabelle 1 eingetragenen Werte.

Tabelle 1.

1. Abstand zwischen	A_1	und	B	beträgt	. . . . .	318.05
2. „ „	B	„	C	„	. . . . .	317.65
3. „ „	C	„	D_1	„	. . . . .	279.69
4. „ „	D_1	„	E	„	. . . . .	315.43

Hiernach sind also die Abstände 1, 2, 4 nahezu einander gleich, jedoch derart, daß jeder folgende Abstand etwas kleiner als der vorhergehende ist, während der Abstand 3 von den anderen weiter abweicht. Bei den von Olmstedt im Violetten und Ultravioletten gemessenen Banden scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen.

Wie man sieht, ist das in vorliegender Arbeit untersuchte Strontiumspektrum sehr kompliziert gebaut, die Banden sind alle mehr oder weniger unscharf, während nur die Linien eine größere Schärfe aufweisen. In Tabelle 2 (s. S. 334) habe ich die von mir gemessenen Metallinien mit früheren Messungen zusammengestellt. Die Intensitäten sind in der Weise bezeichnet, daß für die schwächste Linie die Intensität 1 und für die stärkste die Intensität 10 genommen wurde.

Tabelle 2.

Huggins	Thalén	Kirchhoff	Kayser und Runge	i	Jechel	i
7108	—	—	—		—	
—	—	—	—		6892.935	4
6885	—	—	—		—	
—	—	—	—		6878.659	6
6790	—	—	—		6791.333	5
6641	—	—	—		6643.807	5
—	—	—	—		6617.913	6
6606	—	—	—		—	
—	—	—	6550.53	3	6550.522	7
6548	6550	—	—		6547.067	5
—	—	—	—		6521.641	3
—	—	—	—		6516.181	3
6502	6502	6502	6504.17	4	6504.281	9
—	—	—	—		6494.035	3
—	—	—	—		6466.031	3
—	—	—	—		6462.849	3
—	—	—	—		6446.933	3
6435	—	—	—		6439.343	4
6410	6407	6406	6408.65	3	6408.734	10
6388	6387	—	—		6388.500	6
—	—	—	6386.74	3	6386.755	6
6383	6380	—	6380.95	4	6381.004	5
6369	—	—	—		6370.204	5
—	—	—	—		6364.187	4
6343	—	—	—		6345.991	4
6311	—	—	—		—	
6274	—	—	—		—	
6251	—	—	—		—	
—	—	—	—		6228.967	2
6220	—	—	—		—	
6172	—	—	—		6169.826	2
—	—	—	—		6162.431	5
—	—	—	—		6141.979	2
—	—	—	—		6122.491	4

Die meisten Linien, die schon Huggins gemessen hat, sind auch in meiner Tabelle vertreten, ausgenommen die Linien λ 7108, λ 6885, λ 6606, λ 6311, λ 6274, λ 6251, λ 6220. Weshalb diese nicht auch bei mir auftreten, ist mir unbekannt; wahrscheinlich sind sie überhaupt keine Strontiumlinien, sie sind auch von keinem anderen gefunden worden. Ebenso konnte ich die von Thalén, Kirchhoff und Kayser und Runge gemessenen Linien als vorhanden konstatieren. Eder und Valenta stellen ihre gemessenen Linien usw. mit denen von Lecoq zusammen. Weder die von ihnen als Banden noch als Linien bezeichneten, konnte ich als solche finden, kein einziger Wert fällt mit den von mir gemessenen zusammen. Da sie ihre Untersuchungen bei der viel niedrigeren

Tabelle 3.

Bezeichnung der Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	i	Bezeichnung der Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	i
A_1	6756.031	14801.59	1	D_1	6362.544	15716.98	4
	6752.857	14808.55	1		6360.756	15721.40	4
	6749.720	14815.43	1		6359.069	15725.57	3
	6746.566	14822.36	0				
				D_2	6358.865	15726.08	4
A_2	6745.079	14825.62	2		6357.461	15729.55	3
	6743.581	14828.92	0		6357.063	15730.53	4
	6741.871	14832.68	2		6355.845	15733.54	3
	6740.411	14835.89	0		6355.340	15734.80	4
	6738.763	14839.52	1		6354.325	15737.31	3
	6737.524	14842.25	0		6353.621	15739.05	3
	6735.702	14846.26	1		6352.820	15741.04	2
	6734.655	14848.57	0		6351.945	15743.21	3
	6732.530	14853.26	0		6351.499	15744.31	2
	6729.004	14861.04	0		6350.377	15747.09	2
	6725.780	14868.16	0		6350.023	15747.97	1
					6348.845	15750.90	2
B	6613.912	15119.64	3		6347.421	15754.43	2
	6610.889	15126.56	3		6344.609	15761.41	1
	6607.892	15133.42	3		6343.263	15764.76	1
	6605.010	15140.02	2		6341.993	15767.91	1
	6602.096	15146.70	1		6340.921	15770.58	0
	6599.402	15152.89	0		6339.678	15773.67	0
	6596.823	15158.81	0		6338.571	15776.43	0
					6337.552	15778.96	0
C	6477.823	15437.29	1		6336.538	15781.49	0
Doppel-	6477.485	15438.09	1				
serie	6474.456	15445.31	1	E	6237.364	16032.41	2
	6474.015	15446.37	1		6236.550	16034.51	1
	6470.753	15454.15	0		6235.701	16036.69	1
	6470.208	15455.45	0		6234.797	16039.03	1
					6234.166	16040.64	1
					6233.494	16042.37	0
					6232.881	16043.95	0
					6232.239	16045.60	0
					6231.672	16047.06	0

Temperatur der Bunsenflamme vornahmen, während die meinigen mit dem elektrischen Bogen, die eine viel höhere Temperatur hat, gemacht wurden, glaube ich, daß die Verschiedenheit der Spektren wohl hauptsächlich durch die verschiedenen Temperaturen hervorgerufen wurden. Es ist ja bekannt, daß mit steigender Temperatur starke Linien niedriger Temperatur ganz verschwinden können und dafür neue auftreten, so daß unter Umständen ein ganz anderes Spektrum entsteht. Die von Eder und Valenta gemessenen Banden bezeichnen sie fast alle als *Oxydbanden*. Da diese *Oxydbanden* bei mir nicht auftreten, während andererseits die von mir gefundenen Banden bei ihnen fehlen, so ist der Schluß gerechtfertigt, daß meine

Banden vom *Metalle* herrühren. Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, daß ich 14 neue Strontiumlinien entdeckt habe. Die gefundenen und ausgemessenen Bandenköpfe gibt Tabelle 3, aus der man leicht die einzelnen Serien und ihre Lagerung erkennen kann. Die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben; $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ bedeutet also die Schwingungszahl für 1 cm, d. h. die Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich um 1 cm fortpflanzt; *i* bedeutet Intensität, und zwar sind mit Intensität 0 diejenigen Köpfe bezeichnet, die unter dem Mikroskop der Teilmaschine nicht mehr sichtbar waren.

Die in einer Gruppe vorkommenden Serien sind mit gleichen Buchstaben, aber mit verschiedenen Indices versehen. A_1, A_2 sind die Bandenserien der ersten, B die der zweiten, C die der dritten, D_1, D_2 der vierten und E die der funften Gruppe.

Prüfung der Deslandresschen Formel:

$$N = A - (Bm + C)^2.$$

In Tabelle 5 (s. S. 337) sind die einzelnen Serien zusammengestellt mit den aus der Formel

$$N = A - (Bm + C)^2$$

berechneten Werten. Die vorletzte Rubrik gibt die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Schwingungszahlen an. Die meisten Differenzen sind so klein, daß sie ohne weiteres vernachlässigt werden können. Wenn man bedenkt, daß bei vielen unscharfen Köpfen die Genauigkeit der Messung etwa 0,1 Å betragen kann, so liegen fast alle Differenzen innerhalb der Fehlergrenze. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen also sehr gut überein, d. h. die Deslandressche Formel gibt ein getreues Bild der von mir untersuchten Banden. Die Konstanten der Formel nebst Angabe der Ordnungszahlen der zu ihrer Berechnung verwendeten Köpfe finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Bezeichnung der Serie	A	B	C	Berechnet aus
A_1	15104.61	0.201	— 17.407	0, 4, 7
A_2	15436.37	0.141	— 24.713	0, 2, 4
B	15257.88	0.301	— 11.758	0, 2, 6
C	—	—	—	—
D_1	15780.11	0.280	— 7.945	0, 4, 7
D_2	15804.33	0.255	— 8.846	0, 7, 14
E	16055.09	0.240	— 4.762	0, 4, 7

Tabelle 5.

Serie	m	N gemessen	N berechnet	Diff. gem. — ber.	i
A_1	0	14801.59	14801.59	0.00	1
	1	14808.55	14808.56	− 0.01	1
	2	14815.43	14815.44	− 0.01	1
	3	14822.36	14822.23	+ 0.13	0
	4	14828.92	14828.92	0.00	0
	5	14835.89	14835.58	+ 0.31	0
	6	14842.25	14842.13	+ 0.12	0
	7	14848.57	14848.57	0.00	0
A_2	0	14825.62	14825.62	0.00	2
	1	14832.68	14832.59	+ 0.09	2
	2	14839.52	14839.52	0.00	1
	3	14846.26	14846.42	− 0.16	1
	4	14853.26	14853.26	0.00	0
	5	14861.04	14860.09	− 0.05	0
B	0	15119.64	15119.64	0.00	3
	1	15126.56	15126.62	− 0.06	3
	2	15133.42	15133.42	0.00	3
	3	15140.02	15140.04	− 0.02	2
	4	15146.70	15146.48	+ 0.22	1
	5	15152.89	15152.73	+ 0.16	0
	6	15158.81	15158.81	0.00	0
D_1	0	15716.98	15716.98	0.00	4
	1	15721.40	15721.36	+ 0.04	4
	2	15725.57	15725.58	− 0.01	3
	3	15729.55	15729.64	− 0.09	3
	4	15733.54	15733.54	0.00	3
	5	15737.31	15737.29	+ 0.02	3
	6	15741.04	15740.88	+ 0.16	2
	7	15744.31	15744.31	0.00	2
	8	15747.97	15747.59	+ 0.38	1
D_2	0	15726.08	15726.08	0.00	4
	1	15730.53	15730.52	+ 0.01	4
	2	15734.80	15734.83	− 0.03	4
	3	15739.05	15739.01	+ 0.04	3
	4	15743.21	15743.06	+ 0.15	3
	5	15747.09	15746.98	+ 0.11	2
	6	15750.90	15750.77	+ 0.13	2
	7	15754.43	15754.43	0.00	2
	8	—	15757.96	—	
	9	15761.41	15761.36	+ 0.05	1
	10	15764.76	15764.64	+ 0.12	1
	11	15767.91	15767.78	+ 0.13	1
	12	15770.58	15770.79	− 0.21	0
	13	15773.67	15773.68	− 0.01	0
	14	15776.43	15776.43	0.00	0
	15	15778.96	15779.05	− 0.09	0
	16	15781.49	15781.55	− 0.06	0

Serie	m	N gemessen	N berechnet	Diff. gem. — ber.	i
E	0	16032.41	16032.41	0.00	2
	1	16034.51	16034.64	− 0.13	1
	2	16036.69	16036.75	− 0.06	1
	3	16039.03	16038.75	+ 0.28	1
	4	16040.64	16040.64	0.00	1
	5	16042.37	16042.41	− 0.04	0
	6	16043.95	16043.96	− 0.01	0
	7	16045.60	16045.60	0.00	0
	8	16047.06	16047.02	+ 0.04	0

Vorliegende Arbeit fertigte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn an. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, da er mir stets in freundlichster Weise mit vortrefflichen Ratschlägen zur Seite gestanden hat.

Literatur.

H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. **103.** p. 375—379. (1886).

Derselbe, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. **104,** p. 972—976 (1887).

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I** und **II.**

Derselbe, Spektralanalyse.

Derselbe, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys.

Derselbe, Defects of Rowlands scale of wave-lengths. 74. Vers. Brit. Assoc. Cambridge 1904.

Kirchhoff u. Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **CX.** (1860).

Mitscherlich, Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **116.** p. 499—507 (1862).

Derselbe, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** p. 459—488 (1864).

Huggins, On the Spectra of some of the chemical Elements. Phil. Trans. p. 139 bis 160 (1864 II).

Thalén, Mém. sur la déterm. C. R. 1864.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumieux. p. 69—76. 1874, Paris bei Gauthier-Villars.

Lockyer, Researches in Spectrum-Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun. Phil. Trans. p. 253—275 (1873), p. 639—658 (1873), p. 479—494 (1874).

Liveing and Dewar, On the Reversal of the Lines ot Metallic-Vapours. Proc. of the Roy. Soc. of London. p. 352—358, **XXVIII** (1878—1879), p. 402—406, **XXIX** (1879).

Ciamician, Spektroskopische Untersuchungen. Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie d. Wiss. zu Wien p. 425—456 (1880).

H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 1891.

Eder und Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum. Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Baryum und das Verbindungsspektrum der Borsäure. Wien (1893).

Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Alkalimetalle. Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. (1901).

Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente nach photographischen Aufnahmen (1905).

Ch. M. Olmstedt, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss. Bonn (1906).

Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohken sowie des Baryum-Fluorids. Inaug.-Diss. Bonn (1906).

Fabry, On the Spectra of the Alcalineearth fluorides in the electric arc. Astrophys. Journal p. 356—370 (1905.)

Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journal 6.

King, Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands. Astrophys. Journal **14.** p. 323—330. (1901).

J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden geprüft an der 3. Kohlebande. Inaug.-Diss. Bonn (1905).

Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der 3. Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss. Bonn (1904).

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Über Absorptionsspektra des Chlorophylls und seiner Derivate.

Von Wilhelm Müllermeister.

I.

Durch seine hohe Bedeutung im Haushalt der Natur hat das Chlorophyll schon lange Zeit die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf sich gezogen. Ist doch daran im dermaligen Weltengetriebe der Fortbestand des gesamten organischen Lebens gebunden: die autotrophen Pflanzen assimilieren vermittelst des Chlorophylls; die Tiere und die heterotrophen Pflanzen bedürfen zu ihrer Erhaltung der Nährstoffe, die sie aus selbst assimilierenden Pflanzen ziehen.

In der ersten Zeit mag es freilich lediglich die Farbenpracht gewesen sein, die Gelehrte veranlaßte, sich mit dem grünen Farbstoff zu beschäftigen. Schon Newton warf die Frage nach der Natur des Blattgrüns auf und behauptete, es sei eine Interferenzfarbe, ein Grün dritter Ordnung. Der erste, der unsere Kenntnis des Chlorophylls wesentlich förderte, war Brewster; er stellte das Spektrum des Körpers fest und beobachtete seine Fluoreszenz und den Dichroismus. Unter den älteren Chemikern ist vor allen Berzelius[1]) zu nennen, der hauptsächlich die verschiedenen Einwirkungen von Säuren und Basen auf Chlorophyll untersuchte. Merkwürdigerweise gelangte er zu dem Ergebnis, daß Säuren und Alkalien den Farbstoff nicht veränderten. Hugo von Mohl[2]) erkannte zuerst unter den Botanikern völlig die physiologische Bedeutung des Blattgrüns und gewann Einsicht in seine Struktur.

Trotzdem nun seit diesen Anfängen der Untersuchung mehr denn ein Jahrhundert verflossen und etwa 600 Arbeiten über das Chlorophyll erschienen sind, ist man noch weit entfernt von einer sicheren Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses wichtigen Stoffes. Was der eine Forscher gefunden haben will, bestreitet sein Nachfolger, statt der Beweise bringt man vielfach nur Behauptungen und der Streit hält sich sogar nicht immer in den Grenzen der Sachlichkeit. Erst in der letzten Zeit gelang es Schunck, Marchlewski und Willstätter, unseren Kenntnissen über das Chlorophyll wenigstens eine sichere Grundlage zu geben.

Daß unser Wissen über das Chlorophyll so wenig Fortschritte gemacht hat, liegt meines Erachtens daran, daß die Hilfswissenschaften der Chlorophyllehre: Farbstoffchemie, Absorptionsspektroskopie und Zellehre noch nicht entwickelt genug waren, um sich bei diesen oft recht schwierigen und zeitraubenden Untersuchungen gegenseitig unterstützen zu können.

Noch heute gehören ja weitaus die meisten organischen Farbstoffe zu solchen unbekannter Konstitution. Sie besitzen nämlich durchweg ein sehr kompliziert gebautes, hochatomiges und darum leicht veränderliches Molekel. Selbst wenn es also gelingt, einen solchen Farbstoff ohne chemische Einwirkung aus seinem natürlichen Verbande zu reißen und rein zu erhalten, bereitet der Abbau noch viele Schwierigkeiten; an einen Aufbau, der die Kenntnis eines solchen Körpers doch erst vollenden könnte, ist in den meisten Fällen gar nicht zu denken.

In der Absorptionsspektroskopie ist es noch nicht gelungen, den Einfluß der Schichtdicke, Konzentration, Temperatur und vor allem des Lösungsmittels einwandfrei festzustellen. Eine genaue Bestimmung des Verlaufes der Absorptionskurve vermittelst der Photometrie ist so langwierig, daß man sich beschränkt hat; diese Methode nur auf genau festgelegte Körper anzuwenden. Sonst begnügt man sich mit annähernder Feststellung der Absorptionsmaxima und -minima durch Messen der Banden.

Die Zellehre konnte sich erst ausbauen, als die optischen Instrumente ihre heutige Vollendung erreichten. Dank der Forschungen Hertwigs, Strasburgers u. a., sowie der speziellen Arbeiten über die Struktur des Chlorophyllkorns von Meyer, Pringsheim, Reinke sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete weitaus die sichersten.

Bisher ist auch keine der Hilfswissenschaften allein imstande gewesen, wesentliche Fortschritte zu erzielen. Wer lediglich chemisch untersucht hat, ist nicht zum Ende gekommen, ich muß in dieser Beziehung namentlich noch auf die letzte große Arbeit von Willstätter[3]) hinweisen. Nur durch Spektralanalyse sein Ziel zu erreichen, hat man seit Sorbys[4]) Versuch mit Recht aufgegeben. Außer einem Versuch von Schunck und Marchlewski, die beiden grünen Farbstoffe zu trennen, ist mir keine sachgemäße Verbindung der chemischen und Spektralmethode bekannt. Sie wäre am ehesten geeignet, zu reinen Körpern zu führen: bei den chemischen Arbeiten handelt es sich nämlich meist um Entmischung, und gerade in neuester Zeit ist ein klarer Beweis dafür erbracht worden, daß „eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen zweier Stoffe bei ihrer Mischung“ nicht stattfindet.[5])

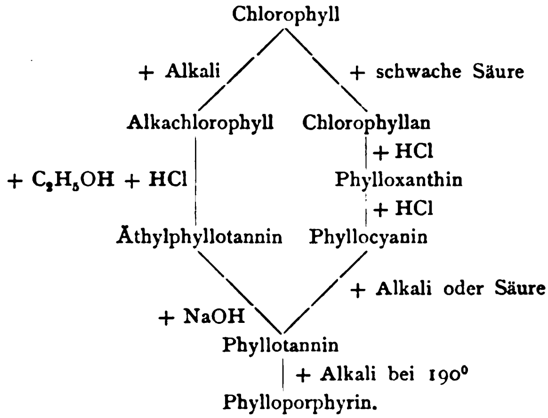
Bei dem obwaltenden Verhältnis schien es angebracht, die bisherigen Ergebnisse der Chlorophyllforschung, die nach Form und Inhalt so verschieden sind, zu prüfen. Die neuesten Untersuchungen von R. Willstätter werden noch fortgesetzt, sie kommen also nicht in Betracht. Unter den übrigen Forschungen eignen sich zur Nachprüfung die Arbeiten von C. und E. Schunck und L. Marchlewski; denn in ihnen werden die brauchbaren Ergebnisse der älteren Forscher benutzt und neue wichtige Tatsachen gelehrt, die uns zu einer sicheren Kenntnis des Chlorophylls und seiner Konstitution führen können. So übernahm ich auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Kayser, die Resultate der Untersuchungen von Schunck und Marchlewski nachzuprüfen.[6])

II.

Schunck erhielt einige Abbauprodukte durch Einwirkung von Säuren bzw. Alkalien. Wenn noch Berzelius[1]) meinte, Säuren und Alkalien wirkten auf Chlorophyll nicht ein, zeigten spätere Forscher, daß sie dennoch Veränderungen am Chlorophyllmolekel hervorbringen. Ganz einwandfrei wiesen dies Schunck und Marchlewski[7]) nach. Willstätter bemerkte, daß sogar durch geringe Konzentrationsunterschiede der einwirkenden Säure (HCl) jedesmal andere Körper entstehen und benutzte dies zur Trennung der Derivate. Freilich möchte ich gleich hinzufügen, daß die Art der Kristallisation allein — es handelt sich dazu nur jedesmal um einzelne Versuche — und ein geringer Farbenunterschied, wie bläulichgrün oder grünlichblau, uns nicht berechtigen können, von einheitlichen und verschiedenen Stoffen zu sprechen. Da scheint Willstätter etwas zu weit gegangen zu sein, wenn auch das zugrundeliegende Prinzip als durchaus einwandfrei anerkannt werden muß. Es ist um so mehr Vorsicht geboten, als es sich nicht von vornherein um Derivate des Farbstoffes allein handelt, sondern um solche des alkoholischen Blätterauszuges. Freilich hat man versucht, die gelben Farbstoffe, den anderen grünen und die farblosen Beimischungen möglichst zu entfernen. Es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, daß solche durch den Alkohol mitausgezogenen Stoffe an der Bildung der Derivate beteiligt sind.

Von den Körpern, die Schunck und Marchlewski dargestellt haben, mußte ich zunächst das „Reinchlorophyll" untersuchen. Besondere Reinkulturen dazu zu verwenden, hielt ich nicht für nötig, da die Einheit des Chlorophylls in sämtlichen Pflanzen von den meisten Forschern, von Brewster bis Willstätter, hinreichend begründet ist. Entsprechende Vorversuche bestätigten, daß die Extrakte verschiedener Pflanzen, abgesehen von wechselnden Mengen Verunreinigung, gleich waren. Außer den Blättern monokotyler Gramineen versuchte ich Moose (Polytrichum commune L.), Farne (Pteris aquilina L. und Aspidium filix mas Sw.) und Dikotyle (Fagus silvatica L.). Bei den Hauptversuchen benutzte ich wie meine Vorgänger Wiesengrün.

Die in Betracht kommenden Derivate sind teils Säuren, teils Alkaliprodukte, teils entstehen sie durch Einwirkung von Säuren und Alkali. Von den Forschern wurde folgendes Schema aufgestellt:



Von vornherein mußte es angebracht erscheinen, bei Darstellung dieser Derivate wenigstens von Marchlewskis Reinchlorophyll auszugehen, statt vom alkoholischen Auszug. Dies haben die Verfasser unterlassen, weil bei der Darstellungsweise des sogenannten Reinchlorophylls wie bei jeder Entmischungsmethode große Verluste eintreten und die nachträgliche Befreiung von Fetten und Farbstoffen ihnen genügend erschien. Mir lag nur Nachprüfung ob. Bei dem Versuch, die Derivatengruppe weiter auszubauen, halte ich Ausgehen von Reinchlorophyll für unerläßlich, trotzdem es sehr zeitraubend ist und die Hilfsmittel einer wohleingerichteten Fabrik verlangt.

Auf die Darstellung der Stoffe im einzelnen kann ich an dieser Stelle nicht näher eingehen; ich muß mich darauf beschränken, auf die Abhandlung von Marchlewski über Chlorophyll in Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 8, 1901, Braunschweig, zu verweisen und die Literaturangaben darin.

Im allgemeinen ist noch zu bemerken: Reinchlorophyll kann nur insofern diesen Namen beanspruchen, als es frei von jedem anderen Farbstoff ist. Inwieweit aber die farblosen Beimischungen eine Rolle spielen, läßt sich nicht abschätzen. An ihnen liegt es zum Teil jedenfalls, daß mehrere Forscher verschiedene Reinchlorophylle angenommen haben. Chlorophyllan ist aus der Reihe der in Betracht kommenden Derivate zu streichen. Der eingehenden Begründung dieser Ansicht durch Schunck und Marchlewski selbst haben sich die Forscher mit Ausnahme von Bode angeschlossen; da dieser aber keine neuen Gründe anführt, darf die

Frage als erledigt betrachtet werden. Auffällig ist die doppelte Bildungsmöglichkeit von Phyllotaonin. Phylloxanthin kann nicht ohne anorganische Beimischungen erhalten werden. Die übrigen Körper sind recht schwer von farbstofffreien organischen Bestandteilen zu reinigen. Wenn wir nicht die genauesten chemischen Elementaranalysen, kristallographische Bestimmungen machen wollen, können wir überhaupt aus dem chemischen Befund recht wenig schließen. Da bleibt uns nur ein bequemes Mittel übrig: das Absorptionsspektrum. Falls wir gleiche Körper haben, müssen doch bei derselben Konzentration dieselben Ätherschwingungen entstehen. Falls dies nicht der Fall ist, können wir darauf gehen, entweder keine einfachen Körper zu haben, oder sehr unreine.

III.

So versuchte ich denn, die Absorptionsspektra der von mir nach Schunck und Marchlewskis Vorschriften dargestellten Körper festzulegen. Zunächst wollte ich das kleine Gitter des Bonner Instituts dazu benutzen. Aber bei der großen Dispersion desselben wurden selbst die schärfsten Banden durchaus unscharf und schwächere hoben sich gar nicht ab. So mußte ich mich entschließen, die Aufnahme mit einem sehr lichtstarken Steinheilschen Glasspektrographen vorzunehmen. Ich hatte vor meinen Vorgängern dabei noch immer den Vorzug, meine photographierten Banden mit einer Teilmaschine genau messen zu können.

1. *Rohchlorophyll.* Das Spektrum des rohen alkoholischen Auszugs ist eingehend von Brewster untersucht worden und entspricht dem des lebenden Blattes; nur sind die Banden bei letzterem weiter nach Rot verschoben. Diese Verschiebung kann man übrigens auch erreichen, wenn man Chlorophyll in feste Lösungen bringt, z. B. Gelatine. Die Erscheinung im Blatt rührt jedenfalls daher, daß das Chlorophyllkorn von Plasmabalken durchsetzt ist, denn der Farbstoff ist nicht in fester Form im Blatt enthalten. Es ist ziemlich zwecklos, weiter auf dies Spektrum einzugehen. Nimmt man nämlich sämtliche Angaben der Forscher zusammen, so findet man kaum eine Stelle im Spektrum, wo nicht Absorption beobachtet worden ist. Dies rührt z. T. davon her, daß die Auszüge mehr oder weniger modifiziert waren; z. T. mag es auch daran liegen, daß bei verschiedenen Konzentrationen untersucht worden ist. Das Bild des Spektrums ändert sich nämlich sehr mit der Konzentration; ich werde darauf beim Spektrum des sog. Reinchlorophylls eingehen.

Im großen ganzen werden 7 Banden unterschieden, von denen die erste in Rot nach Angabe mancher Autoren gespalten ist. Bande 5, 6 und namentlich 7 wird nicht von allen Forschern angegeben. Im übrigen ist auch die Lage der 4 anderen Banden keineswegs sicher. Den 7 Absorptionsstreifen entsprechen nach Hagenbach 7 Fluoreszensmaxima.

2. *Reinchlorophyll.*[8]) Daß das Aussehen des Spektrums sich mit der Konzentration sehr ändert, sieht man an folgendem. Ich nahm eine Schwefelkohlenstofflösung des Reinchlorophylls in Konzentration 1. Von Grün an erstreckte sich die Endabsorption, im weniger brechbaren Teile war das äußerste Rot absorbiert. Dazwischen lagern 2 Banden, eine starke, I, an der Grenze Rot-Orange und eine schwache, II, von Grün-Orange. Bei der Konzentration $^3/_4$ teilt sich Bande I in die gleichdunkeln *a* und *b*, die nur durch einen schmalen Streifen getrennt waren, und gleich anschließendes schwächeres *c*, das sich aber durch den Intensitätsunterschied deutlich von *b* absetzte. Bei der Konzentration $^1/_2$ blieb Bande II noch schwach, es erschien ein starkes Band in Grün und die Endabsorption rückte an das Ende von Grün. Bei Konzentration $^1/_4$ erhielt ich folgende 5 Banden:

I	zwischen	$\lambda = 654$	und	$\lambda = 603$,
II	„	$\lambda = 582$	„	$\lambda = 564$,
III	„	$\lambda = 551$	„	$\lambda = 540$,
IV	„	$\lambda = 531$	„	$\lambda = 519$,
V	„	$\lambda = 501$	„	$\lambda = 463$.

Zum Vergleich gebe ich die Messung von C. A. Schunck:

I	zwischen	$\lambda = 670$	und	$\lambda = 635$,
II	„	$\lambda = 622$	„	$\lambda = 597$,
III	„	$\lambda = 587$	„	$\lambda = 565$,

außerdem bei *F*, *G* und *h* noch Banden.

3. *Phylloxanthin.* Die Messungen von Tschirch, Schunck und mir setzte ich nebeneinander, etwa entsprechende Banden in derselben Zeile. Sie gelten für alkoholische Lösung.

Tschirch.					Schunck.				
I	zwischen	$\lambda = 670$	und	$\lambda = 635$,	I	zwischen	$\lambda = 685$	und	$\lambda = 640$,
II	„	$\lambda = 610$	„	$\lambda = 590$,	II	„	$\lambda = 614$	„	$\lambda = 590$,
III	„	$\lambda = 570$	„	$\lambda = 555$,	III	„	$\lambda = 569$	„	$\lambda = 553$,
IV	„	$\lambda = 548$	„	$\lambda = 530$.	IV	„	$\lambda = 542$	„	$\lambda = 513$.

Müllermeister.

I	zwischen	$\lambda = 643$	und	$\lambda = 626$,
II	„	$\lambda = 591$	„	$\lambda = 587$,
III	„	$\lambda = 578$	„	$\lambda = 552$,
IV	„	$\lambda = 539$	„	$\lambda = 495$.

4. *Phyllocyanin.* Für ätherische Lösung finden

Schunck.					Müllermeister.				
I	zwischen	$\lambda = 695$	und	$\lambda = 642$,	I	zwischen	$\lambda = 680$	und	$\lambda = 659$,
II	„	$\lambda = 620$	„	$\lambda = 600$,	II	„	$\lambda = 620$	„	$\lambda = 588$,
III	„	$\lambda = 572$	„	$\lambda = 559$,	III	„	$\lambda = 572$	„	$\lambda = 557$.
IV	„	$\lambda = 542$	„	$\lambda = 525$,					
V	„	$\lambda = 515$	„	$\lambda = 487$.					

5. *Alkachlorophyll.* Spektrum ist von Tschirch, Hansen, Wegscheider, Kohl und Bode bestimmt worden. Die Banden der alkoholischen Lösung liegen nach

Hansen.					Müllermeister.				
I	zwischen	$\lambda = 712$	und	$\lambda = 692$,					
II	„	$\lambda = 677$	„	$\lambda = 652$,	I	zwischen	$\lambda = 673$	und	$\lambda = 660$,
					II	„	$\lambda = 645$	„	$\lambda = 614$,
III	„	$\lambda = 607$	„	$\lambda = 597$,					
IV	„	$\lambda = 589$	„	$\lambda = 579$,	III	„	$\lambda = 586$	„	$\lambda = 571$,
V	„	$\lambda = 555$	„	$\lambda = 542$,	IV	„	$\lambda = 553$	„	$\lambda = 534$,
VI	„	$\lambda = 535$	„	$\lambda = 527$.	V	„	$\lambda = 528$	„	$\lambda = 520$.

6. *Phyllotaonin und Ester.* Für die ätherische Lösung des Äthylesters fand Schunck Band

I	zwischen	$\lambda = 727$	und	$\lambda = 685$,
II	„	$\lambda = 652$	„	$\lambda = 630$,
III	„	$\lambda = 552$	„	$\lambda = 534$,
IV	„	$\lambda = 513$	„	$\lambda = 496$,
V	„	$\lambda = 484$	„	$\lambda = 467$.

In angesäuerter Lösung fand ich 4 Banden:

I	zwischen	$\lambda = 644$	und	$\lambda = 625$,
II	„	$\lambda = 590$	„	$\lambda = 578$,
III	„	$\lambda = 554$	„	$\lambda = 538$,
IV	„	$\lambda = 531$	„	$\lambda = 518$.

Phyllotaonin selbst hat dieselben Banden wie Phyllocyanin in ätherischer Lösung.

Aus dieser Gegenüberstellung der mit den besten Methoden

gewonnenen Spektralergebnisse läßt sich ersehen, daß die Übereinstimmung, selbst wenn man die bei unscharfen Banden gültigen Fehlergrenzen in Betracht zieht, völlig ungenügend sind [im übrigen treffen die Fehler bei meinen Messungen die 3. Stelle (10 A.E.) nicht mehr]. Dies tritt ja ganz besonders beim Alkachlorophyll hervor. Es kann dies aber nur an der Herstellungsweise liegen. Die Stoffe sind ja z. T. noch unrein, wie dies Schunck selbst bezüglich des Phylloxanthins zugegeben hat. Ferner können einzelne Stoffe zwar einheitlich und rein, aber nach den Angaben der Autoren nicht eindeutig bestimmt sein. So ist z. B. über die Menge des zur Einwirkung nötigen Salzsäuregases keine bestimmte Angabe gemacht worden und auch über den Alkalizusatz nichts Genaueres gesagt. Willstätter zeigt in seiner Arbeit aber, daß durch Einwirkung von 3,7- oder 9%iger Salzsäure jedesmal andere Körper entstehen. Während also die obengenannten Forscher immer ein Derivat erhalten, kann man in Wirklichkeit zu einer ganzen Reihe Derivate gelangen. Dabei brauchen sich die einzelnen Glieder einer solchen Reihe nicht wesentlich zu unterscheiden. Hier im einzelnen zu untersuchen, welche Gründe die großen Verschiedenheiten in dem Spektrum eines jeden Stoffes veranlassen, erfordert noch langjährige Arbeit und geht über das Ziel dieser Untersuchung weit hinaus.

Zum Schlusse drängt es mich, Herrn Prof. Dr. H. Kayser meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die rege Anteilnahme, mit der er meiner Arbeit stets gefolgt ist, und die große Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Mittel zur Untersuchung zur Verfügung stellte.

Anmerkungen.

1) J. Berzelius, Untersuchung des Blattgrüns. Lieb. Ann. **27.** p. 296. **21.** p. 257 u. 262.

2) H. v. Mohl, Vermischte Schriften botanischen Inhaltes. **1845.** p. 349.

3) R. Willstätter, Untersuchungen über Chlorophyll. Lieb. Ann. **350.** Heft 1—2.

1. Willstätter u. Mieg. Über eine Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten.

2. Willstätter, Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls.

4) H. C. Sorby, On the colour of leaves at different seasons of the jear. Anast. J. microsc. sc. **11.** p. 215.

H. C. Sorby, On comparative vegetable chromatology. Proc. Roy. Soc. **21.** p. 442.

5) P. André, Über das Meldesche Phänomen. Dissertation Bonn 1907.

6) Zuvor hier auf die Geschichte der Blattgrünforschung einzugehen, kann ich unterlassen, denn es sind eingehende Arbeiten darüber erschienen.

A. Hansen, Die Farbstoffe des Chlorophylls. **1889.** Darmstadt.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Band **4.** Kap. 1. Natürliche Farbstoffe der Pflanzen.

L. Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls. **1895.** Hamburg.

Außerdem werden die Botaniker durch Sammelreferate von Czapek auf dem laufenden gehalten.

7) Schunck u. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls I. Lieb. Ann. **1894.** 278. p. 349.

8) Die einzelnen Literaturangaben für die spektroskopischen Untersuchungen siehe bei A. Kayser a. a. O.

Bonn, Physikalisches Institut, Juni 1907.

(Eingegangen am 23. Juli 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Richard Neuhauss. Lehrbuch der Mikrophotographie. 3. umgearb. Auflage. 282 S. Mit 63 Abbild. in Holzschnitt, 1 Autotypietafel, 1 Tafel in Lichtdruck und 1 Heliogravüre, Leipzig, S. Hirzel 1907.

Die wenigen Änderungen, welche die vorliegende Neuausgabe gegenüber der vorigen Bearbeitung aufweist, betreffen vornehmlich die Erwähnung der Mikroplanare und eine zusammenfassende Schilderung der von A. Köhler angegebenen Methode zur Darstellung von Mikrophotographien mittels ultravioletten Lichts.

Leider muß man dem Verf. den Vorwurf machen, daß er das Hauptprinzip der Mikrophotographie nicht klar genug herausgearbeitet hat: die Beleuchtung des Objekts mittels Strahlen von der Wellenlänge, für die das Präparat ein Maximum der Absorption besitzt. In dieser Hinsicht ist die kleine Broschüre, welche Herr M. Kenneth Mees, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Wratten & Wainwright, verfaßt hat, viel klarer und instruktiver.

Ferner finden sich in dem Neuhaussschen Buch einige sehr auffallende Angaben. Auf S. 69 wird eine 1,5 $^0/_0$ige Lösung von Äskulin empfohlen, woraus man schließen muß, daß der Verf. niemals mit dieser Substanz gearbeitet hat; auf S. 86 wird behauptet, die Lösungen gelber Farbstoffe (Pikrinsäure, Martiusgelb) absorbierten die Wärmestrahlen. Man würde an einen Schreibfehler glauben, wenn nicht die gleiche merkwürdige Angabe in des Verf. „Lehrbuch der Projektion" (S. 107) enthalten wäre. Neuhauss spricht auch die sonderbare Meinung aus, daß die Lichthofbildung bei der Mikrophotographie wenig zu fürchten sei, da die Lichtstrahlen fast senkrecht auf die photographische Platte auffallen. Bisher hatte man stets angenommen, daß das Bromsilber der empfindlichen Schicht das Licht sehr stark zerstreut, und daß der Einfallswinkel der Strahlen von äußerst geringem Einfluß auf die Erscheinung ist.

(Aus dem Französischen übersetzt von K. Schaum.) André Callier.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 11.

Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.

(Auszug aus der Jenaer Inaugural-Dissertation.)

Von Franz Schön.

Mit 15 Figuren.

I. Einleitung.

Die bisher über die anomale Dispersion von Metalldämpfen erschienenen Arbeiten sind weniger systematische Abhandlungen, die in allen Teilen des Spektrums sämtliche für diesen Gegenstand in Betracht kommenden Momente berücksichtigen, die Zustandekommen, Charakter und theoretische Verwertung der anomalen Erscheinung in gleicher Weise in den Kreis ihrer Betrachtungen ziehen.

Diese mehr allgemeinen Gesichtspunkte leiteten mich in der vorliegenden Arbeit über anomale Dispersion in Metalldämpfen. Nach eingehender Prüfung der methodischen Seite der Frage ging ich dazu über, die Existenz der anomalen Dispersion in den sichtbaren wie unsichtbaren infraroten und ultravioletten Teilen des Spektrums bei einer Reihe von Metallen nachzuweisen, vor allem denen der I. Mendelejeffschen Gruppe, den Erdalkalien, und bei einigen anderen Elementen, deren Dämpfe sich durch starke Umkehr der Linien auszeichnen, besonders Thallium. Im Anschluß hieran glaubte ich einige Betrachtungen über quantitative und theoretische Verhältnisse anfügen zu dürfen, die sich auf Grund von Messungen und qualitativen Studien der Erscheinung anstellen ließen.

Es möge hier zunächst eine kurze Zusammenstellung der bisher über die anomale Dispersion von Metalldämpfen veröffentlichten Literatur folgen. (Nähere Ausführungen siehe Dissertation S. 8—14.) Le Roux: Compt. rend. **51.** 171 und **55.** 126. 1860. Kundt: Wied. Ann. **10.** 321. 1880. Winkelmann: Wied. Ann. **32.** 439. 1887. Becquerel: Compt. rend. **127.** 899. 1898 und **128.** 145. 1899. Julius: Phys. Zeitschr. **2.** 349. 1900—01. Lummer und Pringsheim: Phys. Zeitschr. **4.** 430. 1902—03. — Verhandl. d. phys. Gesellschaft **6.** 151. 1904. Ebert: Phys. Zeitschr. **4.** 473. 1903. —

Boltzmann-Festschrift 1904. 448. — Astr. Nachr. **155.** 177. 1901; **162.** 193. 1903; **164.** 66. 1903. Wood: Phys. Zeitschr. **3.** 230. 1901—02; **5.** 753ff. 1904.

II. Allgemeine Voruntersuchungen.

Die Hauptschwierigkeit bei allen Untersuchungen über anomale Dispersion von Dämpfen liegt in der Herstellung eines Dampfprismas oder doch wenigstens einer Form des Dampfes, die diesem hinsichtlich der dispergierenden Wirkung gleichkommt. Ich versuchte zunächst nach einer von Herrn Prof. Straubel vorgeschlagenen Methode ein Dampfprisma zu realisieren und bei einer Anzahl von im Vakuum leicht verdampfbaren Metallen nach der Methode der gekreuzten Prismen anomale Dispersion nachzuweisen, aber ohne nennenswerten Erfolg (siehe Dissert.). Ich gab daher diese Versuche auf und unterwarf die bisher verwandten Methoden einem eingehenden Studium, um event. in Fortsetzung des einen oder anderen Weges zu weiteren Resultaten zu gelangen.

Nach Kundt wirkt der Kegel der gewöhnlichen Bunsenflamme, in der man Natrium verdampft, wie ein Dampfprisma mit obenliegender horizontaler brechender Kante. Ich habe dies experimentell bestätigen können. Der Kegel wirkt aber auch als Prisma mit vertikaler Kante, und zwar scheint mir in dieser Richtung die Dispersion des Dampfes durchschnittlich größer zu sein als in der anderen, dazu senkrechten Richtung. Ich sage „durchschnittlich“, weil in horizontalem Schnitte des Kegels, also bei vertikal stehender brechender Kante, der äquivalente Prismenwinkel stark variiert. Schaltet man nämlich nacheinander verschiedene Zonen des Flammenkegels durch horizontale Verschiebung des Brenners in den Strahlengang der gekreuzten Prismenanordnung ein, so beobachtet man, daß bei mittlerer Stellung des Kegels keine anomalen Ausbiegungen des Spektrums längs der schwarzen D-Linien vorhanden sind, daß diese aber bei seitlicher Verschiebung des Brenners auftreten und immer größer werden, bis sie im äußersten Flammensaum ein Maximum erreichen, um bei noch weiterer Verschiebung des Brenners plötzlich ganz zu verschwinden mitsamt den Absorptionsstreifen. Dies zeigt sich graduell in gleicher Weise, ob ich nun von der Mitte aus die eine oder die andere Hälfte des Kegels in den Strahlengang einschiebe, aber die Richtung der Ausbiegungen und damit

der Dispersion kehrt sich um, wenn ich von der einen Seite zur anderen übergehe, so daß ein schmaler endlicher Bereich der Kegelmitte oft anomale Ausbiegungen nach beiden Richtungen gleichzeitig hervorbringt. Die genaue Mitte des Kegels kommt aber jedenfalls gleich einem eindeutigen Prisma mit horizontaler brechender Kante, nicht auch zugleich vertikaler.

An allen diesen Erscheinungen wird qualitativ nichts geändert bei Einführung der Rinne in die Bunsenflamme, wie Becquerel es angibt. Die dicht über der Rinne entstandenen Dämpfe wirken ebenfalls wieder im allgemeinen als Prismen mit gleichzeitig horizontalen und vertikalen brechenden Kanten, und in letzterem Falle tritt wiederum von der Mitte nach außen zu die Variation des äquivalenten Prismenwinkels von Null bis zu großen positiven bzw. negativen Werten auf, wenn auch nicht in so regelmäßiger und symmetrischer Weise, weil hier durch die Rinne Störungen verursacht werden. Dicht unter der Rinne am First habe ich weder Absorption noch Anomalie feststellen können.

Ähnliches gilt nun auch von den Verhältnissen im Fletscherbrenner, den Winkelmann zu seinen Versuchen verwandt hat. Die Orientierung der Stellung des prismatischen Salzbehälters, der ähnlich geformt war wie der Brenner selbst, gegenüber den Flächen und Kanten des letzteren, war völlig gleichgültig und ohne Einfluß auf die Richtung und Größe der Dispersion, ob ich nun die Flächen von Behälter einerseits und Brenner andererseits parallel oder unter irgendeinem Winkel geneigt zueinander stellte. Eine horizontale Translation des Salzbehälters oder auch des ganzen Brenners, unter Vermeidung jeglicher Drehung, ergab jedoch Änderungen nicht nur hinsichtlich Größe, sondern auch Richtung der Dispersion, obwohl dabei die brechende Kante immer nach derselben Seite hätte gekehrt bleiben müssen. Es werden eben dabei nacheinander Flammenzonen mit verschiedenen Dichten der Dämpfe und verschiedenen äquivalenten Prismenwinkeln wirksam. Andrerseits konnten derartige Änderungen nicht wahrgenommen werden, wenn ich den Behälter oder den ganzen Brenner um die durch ihre Mitten gehenden Symmetrieachsen drehte, obwohl doch dabei in jedem Augenblicke der Lichtweg im Dampfprisma und die Seite der brechenden Kante andere hätten sein müssen, vorausgesetzt, daß man es hier mit einem realisierten Dampfprisma zu tun hat. Die größten anomalen Ablenkungen brachten sogar die Dämpfe hervor, die unter dem Salzbehälter, der auf einem leichten Drahtgestell aufsaß, festgehalten

wurden; hier variierte Größe und Richtung der Dispersion nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung sehr schnell. Im übrigen dispergieren ganz allgemein die im Fletscherbrenner gebildeten Dämpfe, auch die dicht über dem Verdampfungsherd befindlichen, nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung, und die in jedem Falle auftretenden Änderungen in den Dispersionsverhältnissen lassen sich in allen Punkten mit denen vergleichen, wie ich sie im gewöhnlichen Bunsenbrenner beobachtete. Ich habe mich so durch Feststellung der Erscheinung bei den verschiedensten Stellungen des Fletscherbrenners davon überzeugen können, daß, wie bei den Versuchen Becquerels, so auch hier die Dispersionswirkung weniger der Form zuzuschreiben ist, die mechanisch von außen in die Flammengase gebracht werden soil, als vielmehr der Inhomogenität der Dämpfe in der natürlichen Form ihrer Schichtung, wie sie im Innern der Flamme gegeben ist vor allem durch die Verhältnisse der Temperatur und des Ersatzes der nach außen abströmenden Dampfmassen. Mit dieser Inhomogenität der Dämpfe und ihrer Dispersionswirkung wird man überall da zu rechnen haben, wo Temperaturunterschiede herrschen, also besonders in Flammen. Ich habe später bei den im Kohlebogen und im elektrischen Funken gebildeten Metalldämpfen qualitativ genau die gleichen Dispersionserscheinungen feststellen können, die ich bei den Dämpfen im Gasbrenner beobachtet habe.

Danach hat man sich wohl die bei ungleichmäßiger Temperatur, also vor allem die in Flammen gebildeten Dämpfe vorzustellen als geschichtete Massen, die aus vielen einander umhüllenden Dampfmänteln verschiedener Dichte bestehen. Diese legen sich um einen Kern oder um eine Achse in einer Weise herum, wie sie im wesentlichen bedingt ist durch die herrschenden Temperaturunterschiede, sowie durch die gegebenen Verhältnisse der Bildung und Ausbreitung der Dämpfe. Sie können tütenartig ineinander gefügt sein oder sich vollständig umhüllen wie die Blätter einer Zwiebel, und dabei kann die Form dieser Dampfschalen von Fall zu Fall wieder sehr verschieden sein; sie darf wohl im allgemeinen als symmetrisch angenommen werden. Eine solche Dampfmasse wird nun kein eindeutiges Prisma darstellen mit festliegender brechender Kante und bestimmtem Prismenwinkel; sie wird vielmehr im allgemeinen das Licht in allen möglichen Richtungen spektral zerlegen können, und die Größe der Dispersion sowie die Richtung der Farbenfolge wird sich ändern je nach der Art und Zahl der vom Lichte durchstrahlten Zonen und der Seite derselben in bezug auf das zentrale

Symmetrieelement. In dem Idealfalle, wo die Dampfmasse aus konzentrischen Kugelschalen zusammengesetzt ist, wird das Licht in allen Hauptschnitten in gleicher Weise zerstreut werden, derart, daß beim Einfallen des Lichtes in Richtung eines Durchmessers die Dispersion gleich Null ist und bei seitlichem Durchgange des Lichtes Größe und Richtung der Dispersion symmetrisch sich ändern. Hat aber die Dampfzwiebel nicht Kugelform, sondern, wie das wohl stets der Fall ist, eine längliche, z. B. Spindelform, so sind Dispersion und Dispersionsänderungen in verschiedenen Zentralschnitten verschiedene. Man hat in der Richtung, in welcher der Temperatur- und damit auch der Dichtegradient größer sind, auch eine größere Farbenzerstreuung und eine schnellere Variation der Dispersionsverhältnisse zwischen weiteren Grenzen zu erwarten. Die Dispersion wird besonders im äußeren Flammensaume groß sein, wo hohe Temperatur, rasche Abkühlung und vermutlich auch die Form der Schichtung sich vereinen zur Hervorbringung einer großen prismatischen Wirkung; der Versuch bestätigt das. Ich werde später, im Zusammenhang mit der Besprechung der Verhältnisse im Kohlebogen, in dem ich bei meinen endgültigen Untersuchungen über anomale Dispersion die Metalle verdampfte, näher darauf eingehen, wie ich mir die Schichtung der inhomogenen Dämpfe in den einzelnen Fällen denke. Die Beobachtung der anomalen Dispersionserscheinungen und ihrer Änderungen in verschiedenen Teilen der inhomogenen Dampfmasse gibt ein Mittel an die Hand, sich darüber eine Vorstellung zu bilden.

Nach dieser Vorstellung wäre es klar, daß wir einer solchen inhomogenen Dampfmasse nicht von außen mechanisch eine eindeutige optische Form aufzwingen können, aus der zudem absolute quantitative Verhältnisse abgeleitet werden könnten. Wir können in solchen Fällen nie von realisierten, sondern höchstens von äquivalenten Dampfprismen sprechen. Auch wenn bei den Versuchen von Becquerel in der Mitte des Flammenkegels der Bunsenflamme, wo nur in vertikaler, nicht auch zugleich in horizontaler Richtung Dispersion des Lichtes stattfindet, die Dampfschichten sich einigermaßen der Rinnenform anlegen sollten, so kann man doch höchstens von den innersten Dampfmänteln behaupten, daß ihre Flügel nahezu unter dem Winkel der Rinne zueinander geneigt sind, nach außen zu wird der Einfluß der Rinne zurücktreten hinter der Wirkung der Ursachen, die in der Natur der Flamme gegeben sind.

Aus gleichen Gründen sind vielleicht auch die quantitativen Be-

stimmungen von Ebert nicht ganz einwandsfrei, obwohl, soweit sich das beurteilen läßt, die Entstehung homogener Dämpfe mehr begünstigt ist nach seiner Methode als nach der Becquerels. Immerhin ist auch bei völliger Vermeidung von Temperaturunterschieden der Einfluß geringer Diffusionsgeschwindigkeit zu beachten, worauf auch Wood hinweist. Nach ihm lassen sich mit Hilfe der prismatischen Methode nur relative Werte der Brechungsexponenten finden wegen der Unbestimmbarkeit des äquivalenten Prismenwinkels der inhomogenen Dämpfe, und sein Weg zur Ermittelung absoluter Werte ist wohl der exakteste.

Nach diesen allgemeinen Vorstudien war mir der Weg, auf dem ich bei Untersuchungen über die anomale Dispersion von Metalldämpfen zu weiteren Resultaten gelangen konnte, klar vorgezeichnet. Da es im allgemeinen schwierig ist, homogene Metalldämpfe in genügender Menge und Dichte herzustellen, so mußte ich von vornherein darauf verzichten, ein Dampfprisma zu realisieren. Ich war damit auf die Untersuchung inhomogener Dämpfe angewiesen, die an sich schon das Licht so stark dispergieren, daß man ihnen nicht erst mechanisch eine Form aufzuzwingen braucht. Wegen der Unmöglichkeit, den äquivalenten Prismenwinkel zu bestimmen, waren mir freilich solche Rechnungen zur Feststellung quantitativer Verhältnisse versagt, die die Kenntnis des Prismenwinkels voraussetzen.

Die günstigsten Bedingungen zum Zustandekommen möglichst stark dispergierender Dampfmassen sind in Flammen gegeben. Als ergiebige Wärmequellen von hoher Temperatur vermögen sie große Dampfmassen zu erzeugen, auch von solchen Metallen, die sich nicht leicht verflüchtigen lassen, und dann ist bei ihnen in der hohen Temperatur und raschen Abkühlung nach außen die Grundbedingung für große Dichtegradienten erfüllt. Möglichst hohe Temperatur mußte mir also vor allem maßgebend sein für die Wahl des Dampfherdes.

Die höchsten Temperaturen werden nun erreicht im elektrischen Funken und im elektrischen Kohlebogen. Obwohl zu erwarten war, daß im Funken nur geringe Dampfmengen sich bilden würden und deshalb die anomale Dispersion trotz der hohen Temperatur und raschen Abkühlung nach außen nur eine geringe sein würde, habe ich dennoch der Vollständigkeit meiner bisherigen Untersuchungen halber auch die Verhältnisse in der Funkenaureole einer experimentellen Prüfung unterworfen. Ich habe so ziemlich starke Ano-

malie bei dem Funken von Natrium, schwächere bei dem von Lithium beobachtet. Die Verdampfung des Metallsalzes wurde in folgender Weise erreicht.

Als die eine Elektrode wurde ein Platindraht benutzt, der so in ein mit NaCl-Lösung gefulltes enges Glasröhrchen eingeschmolzen war, daß da, wo er aus dem Röhrchen herausragte, noch eine winzige Öffnung in der Glaswand blieb, durch die tropfenweise die Salzlösung aus dem Röhrchen längs des Drahtes herabsickerte. Diesem gegenüber befand sich als andere Elektrode die enge Capillare eines nach unten weiteren Glasröhrchens, das in ein Gefäß mit NaCl-Lösung eingetaucht war, und in das von unten ein Zuleitungsdraht eingeführt war. Infolge der capillaren Wirkung des Röhrchens stand in ihm die Flüssigkeit höher als im umgebenden Gefäß, und die Capillare konnte daher so weit über das Niveau der Flüssigkeit im äußeren Gefäß gehoben werden, daß der Funke nur zwischen ihr und der benetzten Platinelektrode übersprang. Die in ihm verdampfte Salzlösung wurde sofort wieder ersetzt durch Flüssigkeit, die von der Capillare aus dem äußeren Gefäß nachgezogen wurde. Man erhielt so einen deutlich gelbgefärbten Funken. Diese Funkenstrecke war eingeschaltet in den Sekundärkreis eines großen Ruhmkorffschen Induktors mit Wehnelt-Unterbrecher, der mit 4—5 Amp. betrieben wurde. Kapazitäten durften nicht in den Kreis eingefügt werden wegen der großen mechanischen Wirkung des dadurch erzeugten Funkens, der die Capillare zersplittert und die Flüssigkeit stark verspritzt. Dann aber erhält man mit kleinen, schnell oscillierenden Funken eine stetigere Dampfentwicklung, und damit ist ein für die Beobachtung günstiger mehr stationärer Zustand in und um den Funken herum geschaffen, als bei dem in größeren Zeitintervallen überspringenden kondensierten Funken. Es ist daher auch von Vorteil, die Elektroden möglichst wenig voneinander zu entfernen.

Schaltet man nun eine derartige Funkenstrecke in den bisherigen Strahlengang als das eine der gekreuzten Prismen ein, so zeigen sich wieder die für die anomale Dispersion charakteristischen Ausbiegungen des Spektrums zu beiden Seiten der Absorptionslinien, und es läßt sich wiederum die dispergierende Wirkung der Aureole in der Richtung des Funkenüberganges sowie senkrecht zu dieser verfolgen. In letzterem Falle, wo die Aureole wie ein Prisma mit einer der Verbindungslinie der beiden Elektroden parallelen Kante wirkt, ist die Dispersion durchschnittlich größer als im anderen Falle, und es treten wieder die früher erwähnten Änderungen

der Dispersion hinsichtlich Größe und Richtung auf, wenn man die Funkenstrecke verschiebt und so nacheinander verschiedene Teile der Aureole wirksam macht. In mittlerer Stellung erhält man aber hier selten das gänzliche Verschwinden der anomalen Ausbiegungen; vielmehr sieht man hier meist sehr schön die gleichzeitigen Ausbiegungen des Spektrums nach beiden Seiten längs jeder Absorptionslinie. Es ist das auch erklärlich, da ja der Übergangsweg des Funkens in jedem Augenblick etwas wechselt und damit auch die Zusammensetzung der umhüllenden Dampfschichten an einer Stelle des Raumes etwas geändert wird.

Die Nachteile dieser Methode, welche die Sichtbarkeit und photographische Fixierung der anomalen Ausbiegungen sehr erschweren, sind die relativ geringe Dampfentwicklung, das Unstetige der Erscheinung und endlich besonders die Herabsetzung der Lichtintensität dadurch, daß man zur Einschaltung einer der nur schmalen Dampfzonen, die eindeutig das Licht nur in einer Richtung dispergieren und nicht gleichzeitig auch noch in der dazu entgegengesetzten Richtung, nur sehr kleine Blenden verwenden kann. Aus diesen Gründen habe ich bei Lithium nur schwache Anomalie feststellen könen, und in der Gegend der Kalium- und Rubidiumlinien, an der Grenze des sichtbaren Rot nach dem Infraroten war eine Beobachtung bereits ausgeschlossen. Ich stand daher von weiteren Versuchen mit dem Funken ab, vor allem auch von solchen mit dem Funken unter Wasser, wozu sehr große Energiequellen nötig sind. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, nach den Versuchen von Konen u. a.,[1]) daß man bei Benutzung des Funkens unter Wasser wegen der starken Umkehr der Metallinien Anomalie bei Elementen beobachten kann, bei denen man bisher vergebens danach suchte. Nach Ebert sind ja die eigenartigen Linienverschiebungen in den Spektren der Funken unter Wasser zu erklären als Folgen der anomalen Dispersion des Funkenlichtes in der umgebenden inhomogenen Dampfhülle.

Ich ging nunmehr zu den Versuchen mit den inhomogenen Dämpfen über, die im Kohlebogen erzeugt wurden. Nach der bisher gewonnenen Erkenntnis und den Erfahrungen, die bereits Lummer und Pringsheim gemacht haben, boten sie die besten Aussichten auf Erfolg. Experimente, die ich mit den inhomogenen Dämpfen anstellte, die beim Brennen des Bogens in einer NaCl-

1) Drud. Ann. 9. 742. 1902.

Lösung entstehen, mißlangen, da die sofort siedende Flüssigkeit derart stark aufwallte und sich trübte, daß wohl im Anfang die überaus starke Absorption der *D*-Linien wahrzunehmen war, anomale Ausbiegungen aber wegen der völligen Undeutlichkeit des endgültigen Bildes unmöglich erkannt werden konnten.

Am günstigsten für das Studium der anomalen Dispersion dürften danach die Verhältnisse im elektrischen Kohlebogen sein, der unter Druck in einem inerten Gase zwischen Effektkohlen übergeht. Einfacher, wenn auch nicht derart vorteilhaft, war es, den Bogen in Luft brennen zu lassen, und da ich auch hiermit zu neuen Resultaten gelangte, habe ich mich bei meinen folgenden Versuchen mit dieser einfacheren Anordnung begnügt.

III. Methode, die in vorliegender Arbeit verwandt wurde.

1. Apparate und Anordnung.

Bei allen meinen Versuchen entsprach der Strahlengang, dessen ich mich bediente, der Anordnung, wie sie bisher nach der Methode der gekreuzten Prismen üblich gewesen ist. Das Licht des positiven Kraters einer mit 8 Amp. brennenden Bogenlampe (*A*) (siehe Fig. 1) wurde auf einen Spalt (1. Spalt) kondensiert, der im Brennpunkt einer Linse (1. Linse: L_1) stand. In die parallelen Strahlen hinter dieser Linse wurden die auf anomale Dispersion zu untersuchenden inhomogenen Dämpfe gebracht (Dampfbogen *D*) und hinter diese eine kreisförmige in ihrer Größe variable Blende (*B*) gestellt, mittels welcher bloß gewisse Strahlenteile, die eine bestimmte Zone der Dampfmasse passiert hatten, wirksam gemacht werden konnten. Die Strahlen wurden alsdann durch eine zweite Linse (L_2) in deren Brennpunkt auf einem zweiten Spalte (Spalt 2) zu einem Bilde des ersten Spaltes vereinigt. Dieser zweite Spalt bildete den Collimatorspalt einer spektroskopischen Zusammenstellung, bestehend aus Collimator (*C*), Gitter oder Prisma (*P*) und Fernrohr bzw. Kamera (*F*). Erster und zweiter Spalt wurden senkrecht zueinander gestellt und entsprechend der Stellung des ersten Spaltes wirkten die inhomogenen Dämpfe als Prisma mit einer dem ersten Spalt parallelen brechenden Kante.

Damit nun möglichst wenig Emissionslicht vom Dampfbogen auf den zweiten Spalt fiel, war es von Vorteil, im Raume zwischen

dem Brennpunkte und dem Scheitel der Linse L_2 den Dampfbogen dem Brennpunkte und die Blende dem Dampfbogen möglichst nahe zu stellen. Zur Vergrößerung der Dispersion der inhomogenen Metalldämpfe im Bilde mußte die Brennweite der Linse L_2 möglichst groß gewählt werden, und ebenso konnte

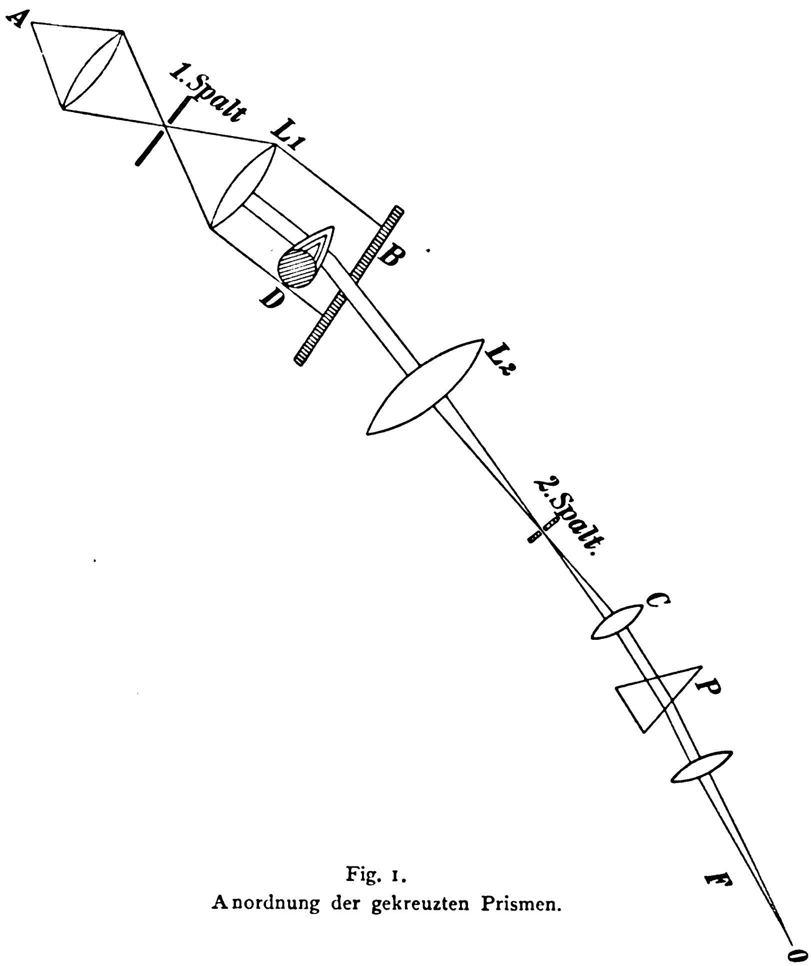


Fig. 1.
Anordnung der gekreuzten Prismen.

durch Verwendung von Linsen mit großen Brennweiten als Fernrohr- bzw. Kameraobjektiv die Trennung der Farben in der spektroskopischen Zusammenstellung erhöht werden. Ferner hat es sich empfohlen, durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Brennweiten der Linse L_1 und L_2 den ersten Spalt gar nicht oder doch wenigstens nicht zu stark vergrößert auf den zweiten Spalt abzu-

bilden. Man hat es so in der Hand, durch eine große Brennweite von L_2 die Dispersion des Lichtes im Dampfbogen sehr stark zu vergrößern, nicht aber zugleich auch die Breite des ersten Spaltes, von dem das dispergierte Licht ausgeht, so daß also das Vergrößerungsverhältnis beider sehr groß gemacht werden kann.

Diese Verhältnisse sind im allgemeinen maßgebend. Im besonderen waren mir bezüglich der Wahl der optischen Größen von Fall zu Fall Beschränkungen auferlegt durch die Anforderungen, welche die photographische Fixierung an die Helligkeit des endgültigen Bildes stellte.

Als L_2 konnten schon einfache Brillengläser ohne Nachteil verwandt werden. Für die Aufnahmen im Ultraroten hatte mir Herr Dr. H. Lehmann (Jena) eigens korrigierte Collimator- und Kameraobjektive von je 360 mm Brennweite in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt, und zu denen im Ultraviolett verwandte ich Quarz-Flußspatlinsen.

Die Zerstreuung des Lichtes in der zur Dispersionsrichtung des Dampfbogens senkrechten Richtung geschah bei den ultravioletten Aufnahmen durch ein Cornusches Quarz-Doppelprisma und bei den Aufnahmen im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums durch ein stark dispergierendes geradsichtiges Glasprisma; letzteres wurde bei den Aufnahmen im Grün, Gelb und Orange meist ersetzt durch ein Gitter[1]) mit der Öffnung $64 \times 53{,}5$ mm und 592,41 Strichen pro 1 mm. Der Firma C. Zeiß (Jena) bin ich zu Dank verpflichtet für die bereitwillige Überlassung einer Reihe der erwähnten optischen Apparate. In Fällen, wo ich jeden Lichtverlust möglichst vermeiden mußte, also vor allem bei den Aufnahmen im Rot und Ultrarot, habe ich ohne bemerkenswerten Schaden den ersten Spalt direkt auf den zweiten Spalt abgebildet, wobei ich Bildweiten bis zu 90 cm verwandte.

Die Blende hinter dem Dampfbogen wurde am besten möglichst klein gewählt; ich benutzte meist eine Öffnung von 3—5 mm Durchmesser, konnte aber ohne wesentlichen Nachteil auch größere Blenden verwenden, ja ich erhielt noch brauchbare Resultate, wenn ich bloß die eine Hälfte des Dampfbogens abblendete und die andere Hälfte voll wirken ließ. Es schadete allerdings bei großen Blenden das Emissionslicht des Dampfbogens.

1) Ives Grating Replica C. 146.

2. Photographie.

Je nach dem Spektralteil, den ich aufzunehmen hatte, benutzte ich orthochromatische Platten und gewöhnliche oder gefärbte Lumière-Momentplatten. Für die roten und ultraroten Strahlen machte ich die Platten empfindlich durch Färben mit einer Dicyanin- bzw. Pinacyanolfarbstofflösung, welche Farbstoffe von den Höchster Farbwerken hergestellt worden sind. Die Färbung geschah dadurch, daß ich gewöhnliche Lumière-Momentplatten ca. 3 Minuten lang in einer Lösung, die 1 g des betreffenden Farbstoffs in 50000 ccm Wasser enthielt, badete, sie hierauf 3 Minuten lang wässerte und alsdann in einem lichtdichten Kasten, in den ich eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure stellte, trocknete. Sie konnten 12 Stunden nach dieser Behandlung gebraucht werden. Ich färbte so mit 200 ccm obiger Lösung hintereinander immer gleich 2 Platten vom Format 12 × 16 cm. Diese zerschnitt ich in Teile vom Format 4 × 4 cm. Die Pinacyanolplatte zeigte ein Empfindlichkeitsmaximum im Gelbrot, während sich die Dicyaninplatte mehr für das tiefere und Infrarot empfindlich erwies; namentlich durch kurze Vorbelichtung konnte die Empfindlichkeit der letzteren, wie mir schien, sehr gesteigert werden. Ich habe sie daher auch meist vor der Exposition kurz vorbelichtet.

Je nach Farbe und Lichtintensität des aufzunehmenden Spektrums war natürlich auch die Belichtungszeit eine sehr verschiedene; im Ultrarot setzte ich die Platten bis zu 12 Minuten der Lichtwirkung aus. Die Platten wurden entwickelt mit Rodinal und fixiert mit Natriumthiosulfat.

Die Identifikation der Spektrallinien geschah, soweit deren Wellenlänge nicht ohne weiteres durch Vergleich mit dem Atlas von Hagenbach und Konen zu entnehmen war, durch Ausmessung des Spektrums mit dem Komparator und Zeichnung der Dispersionskurve.

3. Der Dampfbogen.

Als Pole des Bogens, in dem die inhomogenen Metalldämpfe gebildet wurden, dienten zwei ausgebohrte Kohlen, deren Höhlungen mit einem Salze, meist dem Chloride, des zu untersuchenden Metalles gefüllt wurden. Die Versuche, die ich mit Kohlen verschiedener Dicken anstellte, haben gelehrt, daß man am besten recht dicke Kohlen verwendet, weil diese sich mit um so größeren Salzmengen füllen lassen und so, wenn ausreichende Strommittel zur

Verfügung stehen, große Dampfmassen liefern. Dann aber fördern dicke Kohlen die Konstanz des Zustandes im Bogen, wie sie nach Möglichkeit anzustreben ist, wenigstens für die Dauer einer photographischen Exposition, die ja mitunter recht beträchtlich war. Denn dicke Kohlen verkürzen sich nicht so rasch durch Verbrennung, und es ist dadurch für einige Zeit vermieden, daß der Bogen unstetig brennt, und daß so durch Form- und Größenveränderungen desselben kurz hintereinander andere und anders dispergierende Dampfzonen in den wirksamen Strahlengang eintreten. Auch erwärmen sich dicke Kohlen nicht derart in ihrer ganzen Ausdehnung wie dünne, und es wird so mehr verhindert, daß die ganze Salzfüllung auf einmal verdampft. Eine stetige und gleichmäßige Verdampfung wurde auch dadurch noch gefördert, daß ich die Salze, je nach dem Grade ihrer Verdampfbarkeit mit mehr oder weniger reinem Kohlepulver gemischt, in die Kohlebohrung füllte. Ich verwandte so schließlich Kohlen von 22 mm Durchmesser und 11 mm dicker Bohrung.

Diese Kohlen waren an einem leichten Halterstativ mit geeigneten Vorrichtungen zum Verstellen befestigt, so daß ich den Bogen nach Belieben heben und senken sowie horizontal verschieben konnte, endlich seine Größe durch Entfernung und Annäherung der beiden Kohlen zu variieren vermochte. Den Bogen speiste ich mit einem Strom von durchschnittlich 20 Amp. Stromstärke. Es gab für jedes Metall einen Punkt, von dem an eine weitere Steigerung der Stromstärke keine größere Dispersionswirkung der entstehenden Metalldämpfe mehr hervorbrachte, wenn eben die Stromwärme hinreichte, die nach außen abziehenden Metalldämpfe sofort wieder durch Neubildung zu ersetzen. Unterhalb dieses Maximums ließ sich sehr wohl eine Abhängigkeit der Dispersion von der Stromstärke verfolgen derart, daß mit wachsender Stromstärke auch die anomalen Ausbiegungen an Größe zunahmen. Die Konstanz von einem Maximum ab ist um so erklärlicher, als man vielleicht auch hier bei Verwendung gefüllter Kohlen annehmen darf, daß die Stromstärke ohne Einfluß auf die Größe der Temperatur im Bogen ist, die ja ihrerseits wieder maßgebend ist für die herrschenden Dampfdichteverhältnisse. Für gewöhnliche, ungefüllte Kohlen ist nach den bisherigen Untersuchungen[1]) die Unabhängigkeit der Temperatur des Bogens von der Stromstärke wohl so gut wie erwiesen.

---

1) M. Reich. Phys. Ztschr. **7.** 1906. p. 73 ff.

Ich benutzte bei meinen endgültigen Versuchen den einfachen, in Luft brennenden Kohlebogen in folgender Stellung, wie ich sie mit Rücksicht auf alle für die Beobachtung und photographische Aufnahme in Betracht kommenden Momente am günstigsten fand. Die durch die beiden Kohlen des Bogens gehende gemeinsame Vertikalebene stand senkrecht zur Strahlenrichtung; die Kohlen waren horizontal oder beide ein wenig nach oben gerichtet. Der erste Spalt stand vertikal, und es wurden durch die Blende nur die Strahlen zur Wirkung gebracht, die durch den Bogenteil dicht über dem einen oder anderen Kohlekrater gegangen waren, wobei der Bogen nur wenig über die Kohlen hinausragte. Ich erhielt dann die anomale Erscheinung relativ groß und für lange Zeit ruhig und starr und ohne störende Nebenerscheinungen, so daß ich sie selbst bei langer Expositionsdauer auf der photographischen Platte mit ausreichender Schärfe festhalten konnte.

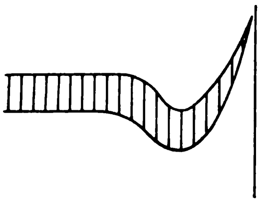


Fig. 2.

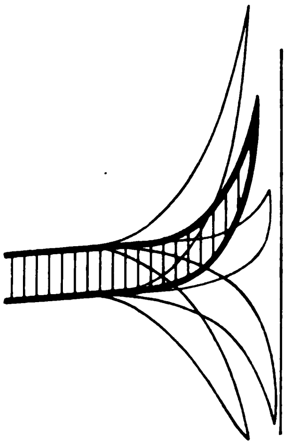


Fig. 3.

Im übrigen treten auch wieder im Bogen von Zone zu Zone jene Änderungen der Dispersion hinsichtlich Größe und Richtung auf, wie ich sie allgemein als Kennzeichen der Lichtzerstreuung in den inhomogenen Dämpfen von Flammen fand. Die Dämpfe im Bogen wirken wieder sowohl als Prismen mit horizontaler brechender Kante, wie als solche mit vertikaler. Als letzteres dispergieren sie durchschnittlich stärker, von der Mitte ab, wo sie gleich Null ist, nimmt die Dispersion auf beiden Seiten nach außen zu rasch zu in gleichem Maße, aber in entgegengesetzter Richtung, bis sie außen in den Dämpfen dicht über den Kohlekratern ihr Maximum erreicht. Als Prisma mit horizontaler Kante zeigen die Dämpfe nur Größenänderungen, nicht auch Richtungswechsel der Dispersion. Eine solche Richtungsänderung trat aber ein, wenn ich einen mit kaltem Wasser gefüllten Eisenteller in den oberen Teil des Bogens einführte (siehe Fig. 5 auf S. 363). An einer gewissen Stelle des Bogens sprang dann sehr plötzlich die anomale Ausbiegung von großen Werten in der einen Richtung über in solche

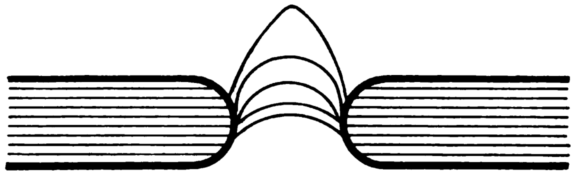


Fig. 4a.

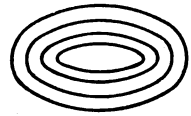


Fig. 4b.

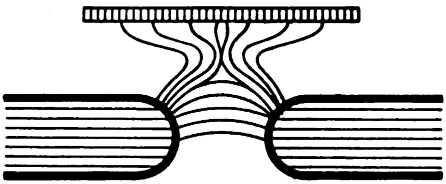


Fig. 5.

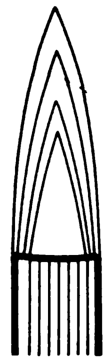
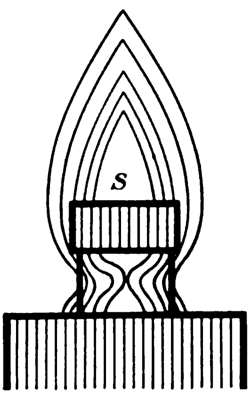


Fig. 6.



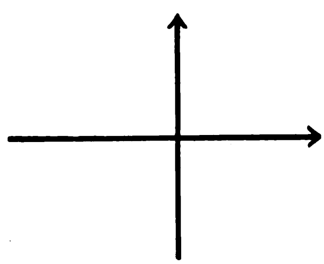


Fig. 7.

Fig. 4a. Bogen (Fig. 4b = Querschnitt). Es treten hier auf: bei vertikalem 1. Spalt Dispersionsänderungen in Größe und Richtung, bei horizontalem 1. Spalt nur solche in Größe.

Fig. 5. Bogen mit darübergehaltener kühler Eisenplatte: Bei horizontalem und vertikalem 1. Spalt hat man hier Dispersionsänderungen sowohl in Größe wie Richtung.

Fig 6. Gewöhnliche Bunsenflamme. Wie bei Fig. 4a.

Fig. 7. Fletscherbrenner. Über dem Salzbehälter (*S*) wie bei Fig. 4a. Unter dem Salzbehälter wie bei Fig. 5.

nach der entgegengesetzten Richtung. In diesem Falle beobachtete ich auch bei einer Stellung des Bogens eine eigentümliche hakenförmige Ausbiegung des Spektrums längs der Absorptionslinie,

wie Fig. 2 es erläutert. Auch gleichzeitige starke Ausbiegungen des Spektrums nach beiden Seiten, sowie pinselartige Neben- und Übereinanderlagerungen mehrerer Anomalieäste verschiedener Form und Größe, (s. Fig. 3), waren hier schön zu sehen. Diese Verhältnisse sind vielleicht nicht ohne Bedeutung für die Sonnenphysik.

Ich habe nunmehr die Dispersionsverhältnisse in sämtlichen Flammen, die ich untersuchte, besprochen, und ich möchte zum Schlusse noch durch einige Skizzen veranschaulichen, auf welche Art der Schichtung der Dämpfe die von Zone zu Zone wechselnden Dispersionserscheinungen in einzelnen Fällen schließen lassen (siehe Fig. 4—7 auf voriger Seite).

IV. Resultate.

1. Experimentelle Resultate.

Bei den im folgenden aufgeführten Metallen habe ich im allgemeinen das gesamte Spektrum von Infrarot bis Ultraviolett photographiert, soweit mir das möglich war. Im Ultraviolett reichen die Aufnahmen wegen der Verwendung der Bogenlampe als Hauptstrahlenquelle nur knapp bis $\lambda = 250\,\mu\mu$, und im Infraroten hören sie ungefähr bei $\lambda = 900\,\mu\mu$ auf. Trotz dieser Beschränkungen darf man meine Aufnahmen wohl ziemlich umfassend nennen; denn ein Blick in die Spektraltafeln lehrt, daß bei den meisten in Frage kommenden Metallen die stärkeren Linien, an denen ich anomale Ausbiegungen erwarten durfte, innerhalb dieses Bereiches von 900 bis 260 $\mu\mu$ liegen.

Im folgenden gebe ich eine tabellarische Übersicht über die gefundenen Resultate. In der ersten Reihe sind die chemischen Verwandtschaftsgruppen genannt, in welche die in der zweiten Reihe aufgeführten Elemente gehören. Die dritte Spalte gibt die Wellenlängen der Linien an, bei denen ich Anomalie beobachtete, die vierte die Rangzahlen einer Anordnung dieser Wellenlängen nach den Größen der bei ihnen auftretenden anomalen Ausbiegungen, und die letzte Reihe enthält die Angaben der Serie und Ordnungszahl dieser Linien nach Kayser.[1])

1) Hdb. der Spektroskopie 2.

Tabelle der Anomalien.

(Die Klammern bedeuten paarweise Zuordnung.)

Gruppe	Element	Wellenlänge in Å	Rangzahl	Serie und Ordnungszahl n
I. Mendelejeffsche Spalte – Alkalien	Na	{ 5896,2 { 5890,2 3303,1	2 1 3	Hauptserie: $n = 3$ „ $n = 4$
	K	{ 7699,3* { 7665,6 { 4047,4* { 4044,3	2 1 4 3	Hauptserie: $n = 3$ „ $n = 4$
	Li	6708,2	1	Hauptserie: $n = 3$
	Rb	{ 7950,5* { 7806,0* { 4215,7* { 4202,0*	2 1 4 3	Hauptserie: $n = 3$ „ $n = 4$
	Cs	{ 8949,9* { 8527,7* { 4593,3* { 4555,4*	2 1 4 3	Hauptserie: $n = 3$ „ $n = 4$
I. Mendelejeffsche Spalte	Ag	{ 3383,0* { 3280,8*	2 1	Hauptserie: $n = 3$
	Cu	{ 3274,1* { 3247,7*	2 1	Hauptserie: $n = 3$
Erdalkalien ††	Ba	5535,7 { 4934,2*? { 4554,2 Banden ungefähr bei: 5300* 5200* 5150*?? 5100*	1 3 2 ? 	Serie noch unbekannt
	Ca	4226,9 Banden ungefähr bei: 6200* 6050*? 5950*	1 ? 	Serie noch unbekannt
	Sr	4607,5* 4215,7*? † Banden bei: 6242,37* 6363,16* 6482,25* 6625,89* 6739,42* 6880,69*??	1 2 ? 	Serie noch unbekannt

(Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite.)

Gruppe	Element	Wellenlänge in Å	Rangzahl	Serie und Ordnungszahl n
	Tl	5350,7 3775,9*	4 1	II. Nebenserie: $n = 3$
		3519,4* 2768,0*	5 2	I. Nebenserie: $n = 4$
		3229,9*? 2580,2*	6 3	II. Nebenserie: $n = 4$
		2918,4*??		I. Nebenserie: $n = 5$
		2709,3*??		I. Nebenserie: $n = 6$

† Nach H. Lehmann, Wied. Ann. **8.** 648. 1902.

†† Bei welchen Linien der Erdalkalien Anomalie bereits bekannt gewesen ist, ist den Angaben Lummers und Pringsheims, Phys. Ztschr. **4.** 430. 1902—03 und Verh. d. phys. Gesellschaft **6.** 151. 1904, nicht genau zu entnehmen.

Demgemäß habe ich die Linien, für die die bisherige Kenntnis der Anomalie nicht feststeht, mit einem Stern (*) bezeichnet.

Der Stern * an einzelnen Zahlen soll bedeuten, daß bei den damit bezeichneten Linien die Anomalie bisher noch nicht bekannt war bzw. noch nicht bekanntgegeben war. Ein Fragezeichen (?) hinter einer Wellenlänge besagt, daß sich hier die anomale Dispersion nicht mit Bestimmtheit erkennen läßt, aber sehr wahrscheinlich vorhanden ist. Ganz unsicher aber ist eine direkte Feststellung der anomalen Dispersion bei den mit einem doppelten Fragezeichen (??) versehenen Linien; die Aufnahmen bieten hier aber indirekte Anhaltspunkte, die wenigstens zu der Vermutung berechtigen, daß auch bei ihnen Anomalie vorhanden ist und eventuell unter besonderen experimentellen Bedingungen augenfällig gemacht werden kann.

a) Gruppe der Alkalien und andere Elemente der I. Mendelejeffschen Reihe.

Noch nicht bekannt waren bisher die Anomalien bei Cäsium, Rubidium, Silber, Kupfer, und bei Kalium waren die anomalen Ausbiegungen des Spektrums zwischen den einzelnen Komponenten der beiden Linienpaare noch nicht beobachtet worden.

Man sieht aus der Tabelle, daß bei den Alkalien anomale Dispersion nur bei den Linien der Hauptserie auftritt, und es ist auffällig, daß auch bei Kupfer und Silber gerade die Linien sie aufweisen, die wegen ihres Verhaltens im Magnetfelde für die Grundschwingungen von Hauptserien der betreffenden Elemente gehalten werden, deren weitere Glieder im Gebiete der Schumannschen

Strahlen zu suchen sind. Jedenfalls lassen sich die Anomalien bei diesen Linienpaaren bezüglich ihrer wichtigsten Merkmale, vor allem in bezug auf Größe, mit denen vergleichen, die bei den Grundschwingungen der Alkalihauptserien auftreten.

Die anomalen Ausbiegungen bei allen diesen Elementen, soweit ich sie beobachtete, sind am größten für die Grundschwingung $n = 3$, bedeutend kleiner für die Linien mit der Ordnungszahl $n = 4$, und für $n = 5$ wohl bereits so klein, daß sie nicht mehr erkannt werden können unter den obwaltenden Versuchsbedingungen. Dasselbe gilt wohl auch von der Linie $n = 4$ der Lithiumhauptserie, bei der ich die anomale Erscheinung nicht sehen konnte. Es hat sich gezeigt, daß schon die Grundschwingung bei Lithium eine geringere Größe der Anomalie aufweist als die entsprechenden Linien der übrigen Alkalien. Es muß hier noch erwähnt werden, daß Wood auch bei der Linie $n = 5$ der Natriumhauptserie anomale Dispersion gefunden hat, die noch geringer ist als bei $n = 4$ und darum kaum erkennbar ist.

Ferner ist hervorzuheben, daß bei allen in Frage kommenden Linienpaaren der Elemente der I. Mendelejeffschen Gruppe die Linie mit kürzerer Wellenlänge einen stärkeren anomalen Einfluß ausübt als die langwelligere Komponente, wie ja auch die Linien selbst in ihren Intensitäten dieses Größenverhältnis kundgeben. Das lehrt schon der bloße Anblick, und Messungen bestätigen es. Zusammenfassend kann ich also auf Grund meiner experimentellen Befunde sagen: Bei den Elementen der I. Gruppe des periodischen Systems tritt anomale Dispersion auf nur bei den Linien der Hauptserie, und zwar nimmt ihre Größe ab mit steigender Ordnungszahl und ist in jedem einzelnen Linienpaare bei der kurzwelligeren Komponente erheblicher als bei der anderen Linie mit längerer Wellenlänge.

b) Erdalkalien.

Die Anomalien von Strontium bei $\lambda = 4608$ und Calcium bei $\lambda = 4227$ sind sehr groß und sind ebenso leicht zu erhalten wie bei den Hauptlinien der Alkalien. Nicht derart augenfällig ist die Erscheinung im Bariumspektrum bei $\lambda = 4554$ und 5536, immerhin ist sie deutlich zu sehen. $\lambda = 4934$ ist nach Kayser[1]) mit $\lambda = 4554$ zu einem Paar vereint; bei dieser Linie sowie bei der Strontiumlinie $\lambda = 4216$ konnte ich anomale Ausbiegungen nicht mit Sicherheit feststellen.

1) Hdb. **2.** p. 541.

Außerdem sieht man noch innerhalb der Bandenspektra der Erdalkalien breite Absorptionsstreifen, an denen anomale Dispersion auftritt. Auf den photographischen Aufnahmen ist diese nicht immer deutlich zu erkennen, ich habe sie aber im Fernrohr, vor allem bei Calcium sehr gut, erkennen können, da die Kanten der verbreiterten Absorptionsstreifen mitunter momentan sehr scharf hervortraten und dann die allerdings nicht großen anomalen Ausbiegungen des Spektrums deutlich sichtbar waren. Bei Barium und Strontium war die Erscheinuug nicht derart deutlich wie bei Calcium. Es ist eben schwierig, bei der zum Teil langen Expositionszeit und nur momentanen Deutlichkeit der Erscheinung diese auf der photographischen Platte festzuhalten, zumal sie bei ihrer Kleinheit ohnedies nicht besonders markant hervortritt.

Die starken Verbreiterungen der Linien hinderten auch genaue Messungen ihrer Lage. Ich habe daher die Lage der in Frage kommenden Absorptionsstreifen, soweit sie nicht durch frühere Untersuchungen gegeben war, nur ungefähr auf graphischem Wege bestimmen können. Die genauen Angaben bei Strontium verdanke ich den Messungen von H. Lehmann.[1])

Ferner möchte ich bemerken, daß ich mich vergeblich bemüht habe, bei den für die Sonnenphysik wichtigen Calciumtriplets im Ultravioletten und Infraroten Anomalie zu entdecken.

c) *Thallium.*

Ich habe endlich noch eine Reihe von Metallen untersucht, die ich nicht nach Maßgabe ihrer chemischen Verwandtschaft auswählte, sondern weil sich ihre Spektren durch starke und vor allem umkehrbare Linien auszeichneten und diese Metalle mir leicht zugänglich waren. Es sind dies die Metalle: Thallium, Magnesium, Aluminium, Zink und Cadmium. Ich habe aber nur bei einer Anzahl von Thalliumlinien die anomale Dispersion beobachten können; sie sind in der Tabelle am Ende aufgeführt.

Bekannt war bisher nur die Anomalie bei der grünen Thalliumlinie $\lambda = 5351$. Die gegebenen Rangzahlen können hier wenig Anspruch auf Genauigkeit erheben, da gerade in den in Betracht kommenden Spektralteilen die Dispersion des benutzten Quarzprismas sich zu sehr ändert, als daß bei der vergleichsmäßigen Abschätzung der Anomaliegrößen nicht Fehler hätten unterlaufen können.

1) Wied. Ann. 8. 648. 1902.

Jedenfalls zeigen die Linien $\lambda = 3776$ und $\lambda = 2768$ auffallend große anomale Ausbiegungen, die anderen kleinere. Besonders konnte ich bei der grünen Linie die Anomalie nicht mit den Anomalien der ultravioletten Linien vergleichen, weil ich sie mit anderer optischer Anordnung, mit bedeutenderen Vergrößerungen photographierte als die übrigen. Immerhin kann man behaupten, daß die Anomalie der grünen Thalliumlinie relativ sehr klein ist, denn sie ist schon, absolut genommen, kleiner als bei den Linien $\lambda = 3776$ und $\lambda = 2768$.

Kayser hat nun die Linien $\lambda = 5351$ und 3776, $\lambda = 3519$ und 2768, $\lambda = 3230$ und 2580 paarweise einander zugeordnet, weil sie annähernd gleiche Schwingungsdifferenzen haben. Wie bei den Linienpaaren der I. Mendelejeffschen Spalte gilt nun auch hier, daß die kurzwelligere Komponente das Spektrum mehr anomal ablenkt als die Komponente längerer Periode, und zwar ist hier der Unterschied sehr groß. Bei $\lambda = 3230$ habe ich nun die anomalen Ausbiegungen nicht mit der Sicherheit erkennen können als bei den anderen, nicht mit Fragezeichen versehenen Linien der Tabelle, aber es scheinen doch Andeutungen derselben aufzutreten. Jedenfalls sieht man bei dieser Linie deutlich Absorption, und dies sowohl wie der Umstand, daß die mit zum Paare gehörige kurzwelligere Komponente $\lambda = 2580$ bezüglich ihrer anomalen Wirkung keinen Zweifel aufkommen läßt, macht es sehr wahrscheinlich, daß auch bei der fraglichen Linie Anomalie tatsächlich vorhanden ist. Noch mehr im Zweifel kann man aber bei den Linien $\lambda = 2918$ und $\lambda = 2709$ sein. Denn von Absorption ist hier gar nichts zu sehen und deutliche anomale Ausbiegungen lassen sich noch weniger erkennen als bei $\lambda = 3230$. Zudem liegen die zugehörigen kurzwelligeren Komponenten $\lambda = 2380$ und $\lambda = 2238$ bereits außerhalb des Spektralbereiches, der mir aufzunehmen möglich war. Ich habe aber Grund wenigstens zu der Vermutung, daß auch diese Linien anomaler Wirkung, allerdings nur in geringem Maße, fähig sind, und daß bei mir nur die Versuchsbedingungen nicht ausreichten, um sie deutlich sichtbar zu machen. Es sind gemäß den bei den anderen Linienpaaren von Thallium gemachten Erfahrungen von vornherein keine großen anomalen Ausbiegungen bei diesen Linien zu erwarten, da sie die Komponenten mit längerer Wellenlänge darstellen. Daß sie aber wahrscheinlich Anomalie aufweisen, dafür spricht einmal der Umstand, daß nach den bisherigen Untersuchungen, wo jedenfalls die Verhältnisse günstiger lagen, zweifellos die starke Umkehr-

Erklärung der Figuren.[1])

In nachstehenden Figuren sind, ungefähr 8mal vergrößert, einige Photogramme wiedergegeben, die ich von der anomalen Dispersion bei folgenden Elementen herstellte:

Fig. 1: Natrium bei $\lambda = 5896,2$ und $5890,2$.
Fig. 2: Thallium bei $\lambda = 2768,0$.
Fig. 3: Rubidium bei $\lambda = 7950,5$ und $7806,6$.
Fig. 4: Silber bei $\lambda = 3383,0$ und $3280,8$.

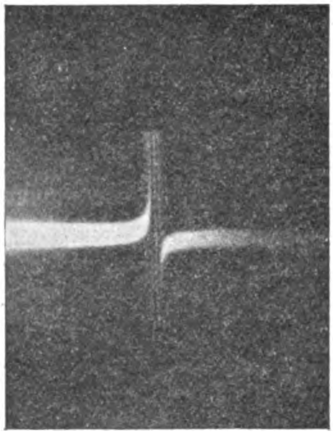


Fig. 1.

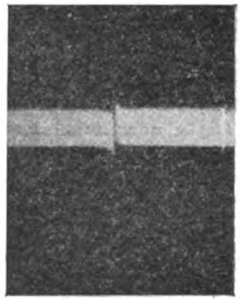


Fig. 2.

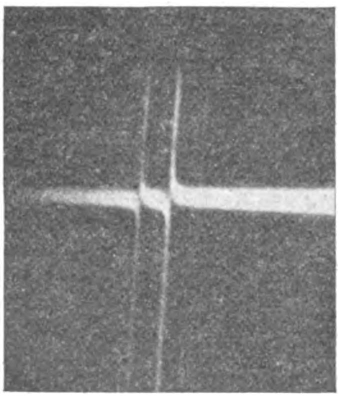


Fig. 3.

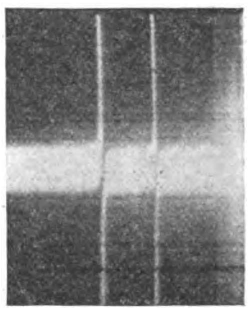


Fig. 4.

Man beachte bei Na, Rb und Ag die lang ausgezogenen, geradlinigen, asymptotischen Enden der Anomaliekurven, die zudem noch vom Kassettenausschnitt der photographischen Kamera oben abgeschnitten worden sind. Man würde sie für Emissionslinien halten, wenn sie allein nur zu sehen wären, ohne daß man den kontinuierlichen Zusammenhang mit der übrigen Anomaliekurve erkennen könnte. Für die Juliussche Sonnentheorie dürfte das von Wichtigkeit sein.

[1]) Bei den Aufnahmen Fig. 1, 2 und 4 liegt das violette Ende des Spektrums links, bei Fig. 3 dagegen rechts, auch ist aus Versehen im Drucke Fig. 3 in etwas schiefer Stellung wiedergegeben.

barkeit dieser Linien erwiesen ist,[1]) dann aber bieten mir meine Erfahrungen direkte Anhaltspunkte für das Auftreten der Anomalie.

2. Theoretische Betrachtungen und Schlußfolgerungen.

a) Nutzanwendung auf die Kenntnisse der Serienspektra.

Wir haben gesehen, daß in der Reihe der Alkalien anomale Dispersion nur bei den Linien ein und derselben Serie auftritt, ferner daß diese in allen Fällen gerade die Hauptserie ist, und daß auch bei anderen Elementen der I. Mendelejeffschen Spalte, Silber und Kupfer, die Anomalie zeigenden Linienpaare der vermutlichen Hauptserien als Grundschwingungen angehören. Sollte dieses Verhalten aller dieser Elemente nicht rein zufällig sein und bloß für sie spezielle Bedeutung besitzen, so müßte man auch für andere Elemente die Eigenschaft der anomalen Dispersion als Kriterium der Linien der bisher noch nicht gefundenen Hauptserien fordern; denn die bisher nur empirische Kenntnis der Serienverhältnisse, vor allem der der Hauptserien, stützt sich ja im allgemeinen auf die umfassenden Erfahrungen, die man mit den Alkalien gemacht hat. In diesem Falle lägen uns sehr wahrscheinlich in den Linien der Erdalkalien $\lambda = 5536$ (Ba), $\lambda = 4608$ (Sr) und $\lambda = 4227$ (Ca) die Grundschwingungen der noch unbekannten Hauptserien vor; denn diese Linien, namentlich die von Calcium und Strontium, zeigen, wie ich hier nochmals betonen darf, derart auffällige und ohne Mühe erhältliche anomale Erscheinungen, daß man sie in dieser Hinsicht mit den Grundschwingungen der Alkalihauptserien vergleichen kann. Zudem kommen diese Linien auch nicht in einer der bereits aufgestellten Nebenserien der betreffenden Erdalkalien vor.

Wie dem auch sei, jedenfalls wird man annehmen müssen, daß die Eigenschaft der anomalen Dispersion mit den innersten Vorgängen der in den Linienspektren der Metalle sich manifestierenden Schwingungsprozesse derart eng kausal verknüpft ist, daß man es schwerlich als eine rein zufällige und unwesentliche Erscheinung betrachten kann, wenn eine Gruppe von Spektrallinien unter Ausschluß anderer Linien diese Eigenschaft zeigt. Man wird vielmehr logisch berechtigt sein zu der Annahme, daß sich darin eine tiefgehende Verwandtschaft dieser Linien offenbart, und man wird diese Linien nicht in verschiedene Verwandtschaftsgruppen, wie es ja die Serien sein

1) Kayser, Hdb. **2.** p. 551 und Atlas von Hagenbach u. Konen.

sollen, unterbringen dürfen. Die Erfahrungen mit den Alkalien bestätigen das; sie besagen speziell, daß die Serie dieser Linien die Hauptserie ist. Es dürfte so die Untersuchung der Elemente auf anomale Dispersion von Wert sein für die Auffindung neuer Serien, vielleicht eben der Hauptserien.

Nun sind aber bei Thallium schon die Linien, welche anomale Dispersion mit Sicherheit erkennen lassen, in verschiedene Serien geordnet. Kayser betont aber ausdrücklich, daß gerade bei Thallium (und Cd!) die aufgestellten Serien verhältnismäßig schlecht stimmen. Sie können daher von vornherein keinen großen Anspruch auf Richtigkeit erheben, und die von mir gefundenen Resultate erhöhen diese Unsicherheit. Ich habe nun oben in der Erklärung der Tabelle für Thallium darauf aufmerksam gemacht, daß neben den Linien, bei denen sich mit Bestimmtheit die anomale Dispersion feststellen läßt, es noch solche Linien gibt, bei denen sie nicht direkt erkennbar ist, sondern ihr Vorhandensein sich höchstens vermuten läßt. Bevor aber diese Unsicherheit nicht völlig gehoben ist, dürfte sich eine Neuaufstellung der Thalliumserien, wenn möglich, mit Rücksicht auf die von mir gefundenen Resultate zunächst noch nicht empfehlen.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Die Autochromplatte.

Von Erich Stenger.

Mit 2 Figuren.

Die Autochromplatte, das Ergebnis jahrelanger Versuche der unermüdlichen Forscher Gebrüder Lumière, hat bei ihrem Erscheinen das Interesse aller photographierenden Kreise gefunden. Man kann die Farbenphotographie mittels der Autochromplatte dadurch kennzeichnen, das man sie als das in die Praxis umgesetzte Jolysche Verfahren bezeichnet. Der kostspielige Jolysche Farben*linien*raster, welcher sich bei der Aufnahme außerhalb der lichtempfindlichen Schicht befindet, ist bei der Autochromplatte in einen billigen, mit der Schicht untrennbar verbundenen Farben*punkt*-

raster verwandelt, welcher seinem Vorgänger gegenüber auch noch den Vorzug besitzt, um ein Vielfaches verfeinert zu sein. Ein System kleinster Farbenfilter bedeckt die gesamte Glasfläche der Autochromplatte und trägt wiederum die lichtempfindliche Schicht, deren Eigenschaften in erster Linie der Gegenstand dieser Untersuchung sind.

Die Autochromplatte wird in der gewöhnlichen photographischen Kamera durch die Filterschicht hindurch, also von der Glasseite her belichtet, eine vorgeschaltete Gelbscheibe dient zur Herabminderung der Violett- und Blauempfindlichkeit der Schicht. Der Entwickler wirkt unmittelbar auf die freiliegende, sehr dünne Schicht ein und ruft (in ähnlicher Weise wie im Jolyschen Verfahren) ein komplementärfarbiges Bild hervor. Das in der Entwickelung ausgeschiedene Silber wird aus dem unfixierten Negativ bei Tageslicht herausgelöst, das noch vorhandene Halogensilber gleichzeitig belichtet und dann in einer zweiten Hervorrufung reduziert. Durch diesen Umkehrprozeß, welcher leicht in befriedigendem Maße gelingt, entsteht ein Diapositiv, welches das aufgenommene Objekt in naturwahren oder naturähnlichen Farben wiedergibt. Die Platte wird, wenn es nötig erscheint, physikalisch verstärkt. Die Arbeitsweise ist eine einfache, wickelt sich automatisch ab und gibt gute Resultate, wenn die Platte richtig belichtet wurde.

Die zur Untersuchung gelangten Autochromplatten gehörten der Emulsion Nr. 65 an. Das Glas dieser Platten unterschied sich nicht von demjenigen, welches von den meisten Fabrikanten zu gewöhnlichen Trockenplatten verwendet wird, es ist ein gut ebenes, jedoch im vorliegenden Falle kein Spiegelglas. Die mikroskopische Untersuchung der Farbfilterschicht läßt unschwer die einzelnen, gefärbten, durchsichtigen Stärkekörnchen in den Farben Blau, Grün und Orangerot erkennen, welche fast lückenlos und ohne gegenseitige Überdeckung die Glasplatte bedecken und durch einen, wohl dem Bügeln analogen Prozeß flach und aneinander gedrückt sind; eine gleichmäßige Streifung über die ganze Platte gehend läßt auf den genannten Vorgang schließen. Außerdem sind noch vorhanden gewesene glasklare Räume zwischen den einzelnen Filterchen durch ein schwarzes Pigment ausgefüllt. Die Mischung der verschieden gefärbten Filterchen ist nicht vollkommen; gewöhnlich liegen mehrere der gleichen Farbe beieinander als kettenähnliche Gebilde. Zählungen unter dem Mikroskop ließen erkennen, daß grüne Filterchen in größerer Menge vorhanden sind als blaue und

orangerote. Auf drei grüne Scheibchen kommen nur je zwei blaue und orangerote. Die lichtempfindliche Schicht ist äußerst dünn und sehr verletzlich; sie löst sich leicht von der Filterschicht ab. Die Untersuchung der lichtempfindlichen Schicht, welche teils für eine Kollodium-, teils für eine Gelatineschicht angesprochen wird — einfache Lösungsversuche gaben keine Antwort auf diese Frage — wurde im Gitterspektrographen vorgenommen und erstreckte sich auf:

1. Die Empfindlichkeitskurve der Schicht für spektral zerlegtes Licht unter Ausschaltung der Wirkung der Farbfilterschicht. Die Empfindlichkeitskurve wurde festgestellt ohne und mit Einschaltung des Kompensationsfilters, welches die vorwiegende Violett- und Blauempfindlichkeit der Platte auf das richtige Maß zu verringern hat.
2. Die farbenphotographische Wiedergabe des Spektrums auf der Autochromplatte mittels der Farbfilterschicht mit und ohne Einschaltung der Gelbscheibe, so daß je nach den Untersuchungsbedingungen das sichtbare wie auch das ultraviolette Spektrum zur Abbildung gelangten. Letzteres wurde auch in einem Quarzspektrographen untersucht.

Der zur Bestimmung der Empfindlichkeitskurven dienende Gitterspektrograph war oft zu gleichen und ähnlichen Arbeiten verwendet worden[1]). Er enthält eine Thorpesche Abformung eines Rowlandschen Gitters mit etwa 15000 Linien auf den englischen Zoll. Das Spektrum erster Ordnung nimmt eine Länge von 29 mm für 100 $\mu\mu$ ein. Als Lichtquelle diente ein Faden einer Nernstprojektionslampe für eine Spannung von 220 Volt. Der Spalt des Spektrographen war bei allen Aufnahmen 0,05—0,15 mm breit. Die Plattenschwärzungen wurden in Martens Polarisationsphotometer gemessen und zwar im Bereiche von 375—500 $\mu\mu$ von 25 zu 25 $\mu\mu$, im Bereich von 500—650 $\mu\mu$ von 10 zu 10 $\mu\mu$. Das Gesichtsfeld im Photometer wurde durch Einschaltung einer Blende so stark begrenzt, daß Plattenflächen von etwa 0,5 mm Breite (= etwa 1,7 $\mu\mu$ des Spektrums) zur Ausmessung gelangten. Der Spektrograph ist für die Plattengröße 9×12 cm eingerichtet, die Platte nimmt, die Schmalseite als Höhe verwendet, 16 meßbare Spektren untereinander auf. Die mitphotographierten Linien des brennenden Magnesiums, sowie die *D*-Linien dienten bei der Messung zur Orientierung.

Die Empfindlichkeitskurve für spektral zerlegtes Licht wurde durch Ausmessen der Schwärzungswerte einer Autochromplatte erhalten, welche im Gitterspektrographen mit der Schichtseite dem

Objektiv zugewandt, belichtet worden war. So war die Einwirkung der Farbfilterschicht ausgeschlossen, und auch die Gelbscheibe kam bei diesem Versuch nicht zur Anwendung, da er die Eigenschaften der farbenempfindlichen Emulsion ohne Einschränkung zeigen sollte. Die Platte wurde mit wachsenden Expositionszeiten belichtet, 70 Sekunden lang in einem Amidolentwickler, welcher den Vorschriften für die zweite Entwickelung der Autochromplatte entspricht (1000 ccm Wasser, 5 gr Amidol, 30 gr krist. Natriumsulfit), hervorgerufen und während 3 Minuten in saurem Bade fixiert. Tabelle 1 enthält die Zahlenwerte dieses Versuches.

Tabelle 1.

Expositionszeit in Sek.	Plattenschwärzung bei der Wellenlänge λ =																				
	375	400	425	450	475	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
10	0,13	0,33	0,37	0,29	0,15	0,09	0,11	0,15	0,15	0,13	0,15	0,15	0,15	0,09	0,09	0,08	0,07	0,06	0,06	0,04	—
20	0,26	0,50	0,59	0,45	0,24	0,15	0,18	0,24	0,29	0,26	0,29	0,29	0,29	0,22	0,18	0,15	0,13	0,09	0,09	0,06	—
40	0,35	0,67	0,73	0,65	0,37	0,22	0,29	0,32	0,37	0,37	0,39	0,39	0,37	0,29	0,26	0,25	0,20	0,14	0,14	0,09	—
80	0,59	0,97	1,03	0,90	0,61	0,37	0,48	0,61	0,73	0,71	0,73	0,76	0,71	0,54	0,45	0,41	0,37	0,35	0,32	0,15	—
160	0,90	1,17	1,30	1,21	0,90	0,59	0,79	0,90	1,03	1,00	1,03	1,06	1,03	0,97	0,77	0,71	0,63	0,57	0.54	0,29	0,03
320	1,25	1,40	1,45	1,42	1,17	0,93	1,13	1,25	1,35	1,32	1,37	1,40	1,32	1,25	1,13	1,03	0,97	0,87	0,81	0,50	0,11

Die Allgemeinempfindlichkeit der lichtempfindlichen Schicht ist 3 bis 4 mal geringer als diejenige einer hochempfindlichen panchromatischen Bromsilbergelatinetrockenplatte. Eine Farbenaufnahme auf der Autochromplatte bedarf jedoch einer etwa 40 fach verlängerten Expositionszeit, da hierbei einerseits die geringere Empfindlichkeit der Schicht, andererseits die Absorption des Gelbfilters und der Dreifarbenfilterschicht ihren Einfluß geltend machen. Die Messungen scheinen die Entscheidung, ob eine Kollodium- oder Gelatineemulsion vorliegt, zugunsten der ersteren zu fällen, denn stets wird für Bromsilbergelatine das Eigenmaximum bei etwa 450 $\mu\mu$ gefunden, während bei Kollodiumemulsionen dasselbe mehr nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben ist. Die untersuchte Lumièreemulsion lieferte für die Messungen bei 425 $\mu\mu$ höhere Schwärzungswerte als für dieselben bei 450 $\mu\mu$. H. W. Vogel[2]) stellte zuerst den Größenunterschied in der Lage der Maxima der Eigenempfindlichkeit für Bromsilbergelatine (450 $\mu\mu$) und Bromsilberkollodium (430 $\mu\mu$) fest. Die Empfindlichkeitskurve zeigt neben dem Maximum der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers drei Sensibilisierungsmaxima bei etwa 530, 560—570, sowie in geringerem Maße

bei 610—620 $\mu\mu$. Nach der Lage dieser Maxima ist zu vermuten, daß als Sensibilisator ein dem Isocol-Bayer ähnlicher oder nahestehender Farbstoff diente; in früheren Untersuchungen des Verfassers wurden für Isocolbromsilbergelatine-Badeplatten die Sensibilisierungsmaxima bei 530, 580, 620 $\mu\mu$ bestimmt. Auch das Aussehen der Empfindlichkeitskurve für Isocolplatten ist derjenigen der Autochromplatte ähnlich. Doch lassen die zahlreichen Untersuchungen über moderne Sensibilisatoren die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß ein Gemisch zweier Farbstoffe oder aber ein in der Literatur nicht bekannt gewordener Sensibilisator Anwendung gefunden hat. Die Sensibilisierung der Autochromplatte erstreckt

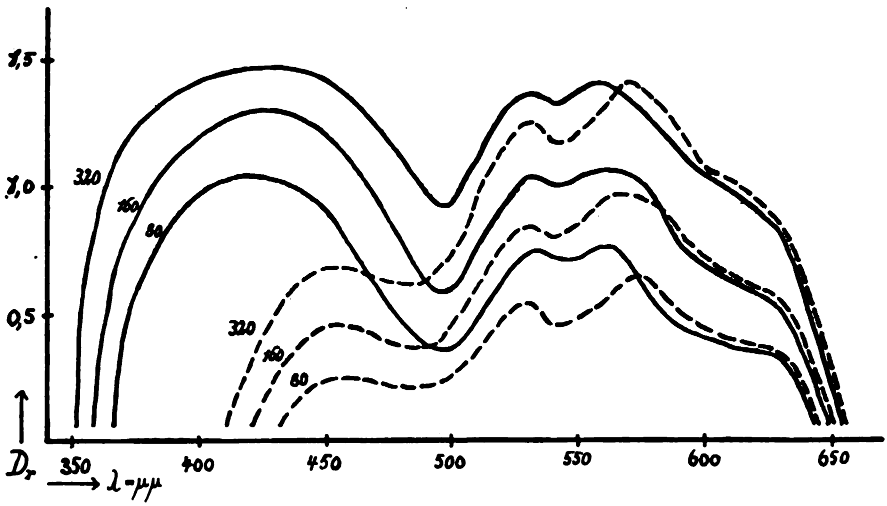


Fig. 1.

sich bei kurzen Expositionen bis zur Wellenlänge 640, bei langen bis etwa 690 $\mu\mu$. Ein ausgeprägtes Maximum der Empfindlichkeit besteht als Blaugrünlücke zwischen 475 und 500 $\mu\mu$. In der farbigen Wiedergabe des Spektrums macht sich dieser allen „panchromatischen" Emulsionen eigene Mangel deutlich fühlbar. Die Minima zwischen den drei Sensibilisierungsmaximas sind sehr gering. Die Kurventafel (Fig. 1) illustriert diese Einzelheiten deutlich. Auf derselben sind die Empfindlichkeitskurven für die Expositionszeiten von 80, 160 und 320 Sekunden eingetragen (——————).

Die durch Sensibilisierung erworbene Farbenempfindlichkeit einer photographischen Platte, d. h. ihre Empfindlichkeit für grüne, gelbe, orangerote und rote Strahlen, ist nicht ohne weiteres eine so

hohe, daß bei einer photographischen Aufnahme zur Erlangung eines Schwarz-Weiß-Bildes oder der Teilbilder einer Dreifarbenaufnahme ein Bild mit richtiger Wiedergabe der Farbenwerte geschaffen werden könnte. Wir bedienen uns im einen Falle der violett- und blaudämpfenden Wirkung einer Gelbscheibe, im anderen Falle des der Emulsion aufs Genaueste angepaßten Expositions(Filter-)Verhältnisses der drei Aufnahmen zueinander; man korrigiert also die Farbenempfindlichkeit der Schicht während der Aufnahme. Eine orthochromatische Platte gibt nur dann ein Schwarz-Weiß-Bild, dessen Helligkeitswerte für die einzelnen Farben einigermaßen der Empfindung des normalen menschlichen Auges entsprechen, wenn bei der Aufnahme durch Einschaltung eines Kompensationsfilters die violetten und blauen Strahlen gedämpft und dadurch den grünen und gelben Geltung verschafft wurde. Aufgabe der Gelbscheibe ist es, die Empfindlichkeitskurve der Platte der Empfindlichkeitskurve des Auges anzupassen. Diese letztere wurde für spektral zerlegtes weißes Licht von zahlreichen Beobachtern bestimmt und mit mehr oder weniger guter Übereinstimmung als eine vom sichtbaren Ende des Violett langsam ansteigende, im Grüngelb etwa bei der Wellenlänge 560 $\mu\mu$ ihr Maximum erreichende und dann wieder zum roten Ende des sichtbaren Spektrums abfallende Kurve angegeben. Derartige Untersuchungen wurden von Fraunhofer, A. Koenig, Vierordt, Lamansky, Ebert, Crova und Lagarde angestellt. Die Sensibilisierung einer Platte zur Herstellung einer farbentonrichtigen Schwarz-Weiß-Aufnahme eines Spektrums wird also dann die beste sein, wenn die Empfindlichkeitskurve der Platte für spektralzerlegtes Licht übereinstimmt mit derselben Kurve des menschlichen Auges. Derartige Beziehungen zwischen Filterverhältnis, Sensibilisierung und Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben sollen bei anderer Gelegenheit in ihrer Anwendung bei der Dreifarbenphotographie besprochen werden. Die Autochromplatte wird nach den Vorschriften der Erfinder durch eine Gelbscheibe hindurch belichtet Diese Gelbscheibe muß das Filterverhältnis der Dreifarbenaufnahme ersetzen und wird in gewisser Richtung in dieser Aufgabe noch dadurch unterstützt, daß diejenigen Filterchen, welche dem fertigen farbigen Bilde die dem Auge am hellsten erscheinende Spektralfarbe, das Grün und Gelbgrün, zu liefern haben, in der Mehrzahl vorhanden sind.

Die zweite Versuchsreihe lieferte der ersten entsprechende Spektralaufnahmen auf der Autochromplatte unter Einschaltung des von der Firma Lumière für diese Emulsion hergestellten Gelb-

filters. Die Prüfung dieses Filters, mit dem Handspektroskop gegen weißes Himmelslicht vorgenommen, ließ eine vollständige Absorption des Violett und eine Schwächung des Blau erkennen. Das Gelbfilter besitzt eine sattgelbe Farbe mit rötlichem Stich. Es besteht aus zwei mit gefärbter Schicht überzogenen Spiegelglasplättchen, welche in der bekannten Weise mit Kanadabalsam aufeinander gekittet sind. Das Gelbfilter verlängert die Belichtungszeit bei weißem Licht auf panchromatischer Emulsion etwa auf das Doppelte, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Expositionszeit in Sek.	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20	24
D_r ohne Gelbfilter . .	0,18	0,22	0,25	0,28	0,34	0,37	0,48	0,51	0,58	0,62	0,64	0,83	0,90
D_r mit Gelbfilter . . .	0,14	0,18	0,22	0,24	0,26	0,29	0,34	0,37	0,39	0,45	0,49	0,59	0,62

Tabelle 2 gibt die Messungsergebnisse für die einzelnen Expositionszeiten der zweiten Versuchsreihe an. Für die Belichtungszeiten von 80, 160 und 320 Sekunden sind die Empfindlichkeitskurven in Fig. 1 eingetragen (——————).

Tabelle 2.

Expositions-zeit in Sek.	Plattenschwärzung bei der Wellenlänge λ =																				
	375	400	425	450	475	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
20	—	—	—	0,03	—	0,05	0,09	0,20	0,22	0,13	0,15	0,18	0,22	0,18	0,13	0,11	0,07	0,04	—	—	—
40	—	—	—	0,12	0,08	0,13	0,20	0,31	0,36	0,26	0,28	0,32	0,40	0,39	0,31	0,25	0,25	0,12	0,09	—	—
80	—	—	—	0,25	0,22	0,26	0,34	0,48	0,54	0,46	0,48	0,54	0,63	0,63	0,52	0,45	0,38	0,36	0,29	0,14	—
160	—	—	0,15	0,45	0,39	0,46	0,60	0,77	0,84	0,79	0,84	0,94	0,96	0,90	0,87	0,68	0,65	0,58	0,50	0,31	0,07
320	—	—	0,40	0,68	0,63	0,74	1,00	1,13	1,25	1,17	1,21	1,30	1,41	1,30	1,25	1,06	1,03	0,96	0,81	0,50	0,23
640	—	—	0,50	1,00	0,82	1,00	1,17	1,38	1,51	1,43	1,51	1,65	1,68	1,65	1,58	1,41	1,25	1,25	1,06	0,72	0,38

Die Änderungen der Empfindlichkeitskurve durch Einschaltung des Gelbfilters lassen sich vom violetten Ende des Spektrums an bis etwa zur Wellenlänge 550 $\mu\mu$ beobachten. Violette Strahlen sind nicht zur Wirkung gelangt, blaue auf ein kleines Maß herabgedrückt und auch die blaugrünen Strahlen sind merklich geschwächt. Die mittels der Gelbscheibe korrigierte Empfindlichkeitskurve der Autochromplatte kommt der Empfindlichkeitskurve des Auges für spektralzerlegtes Licht nahe und erfüllt deshalb die vorher genannten, an eine gute orthochromatische Emulsion zu stellenden Forderungen.

Die weiteren Versuche erstreckten sich darauf, die Zerlegung

des weißen Lichtes in einem Spektrographen auf der Autochromplatte in natürlichen Farben zur Abbildung zu bringen. Die unter Vorschaltung des Gelbfilters mit wachsenden Expositionszeiten belichtete Platte wurde genau nach Lumièrescher Vorschrift behandelt und nach der zweiten Entwickelung fixiert. Die physikalische Verstärkung wurde nicht angewandt. Fig. 2 versucht, ein Bild von der farbigen Wiedergabe des Spektrums auf der Autochromplatte zu geben. Die Aufnahmen zwischen 5 und 200 Sekunden können als unterbelichtet, diejenigen von 400 und 800 Sekunden als richtig belichtet, diejenigen von 1000 und 1400 Sekunden als überbelichtet bezeichnet werden. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wird auf der Autochromplatte zuerst Orangerot wiedergegeben. Bei kurzen Expositionen bleiben Grün und Blau unsichtbar. Zur Entstehung des Blau bedarf es sogar angenähert richtiger Expositionszeiten. Das Orangerot, welches zuerst im Spektralbereich zwischen 600 und 625 $\mu\mu$ sichtbar wird, erstreckt sich bei langen Expositionen bis zur Wellenlänge 695 und mischt sich bei etwa 580 $\mu\mu$ mit Grün zu Gelb, welches sich bei längeren Expositionen von 560 bis 590 $\mu\mu$ erstreckt. Schon bei normalen Belichtungen geht das Orangerot (mit engen senkrechten Linien gezeichnet) in eine weißliche Nuance anfänglich in den Bezirken 590—620, später bis 650 $\mu\mu$ über und wird bei der Exposition von 1400 Sekunden zu einem rötlichen Weiß. (Die helleren Färbungen des Orangerot sind durch weite senkrechte Linien wiedergegeben.) Grün zeigt sich zuerst bei der Wellenlänge 550 $\mu\mu$, bei längeren Expositionen im Bereiche von 500—570 $\mu\mu$ (es ist mit wagrechten Linien gezeichnet, während Gelb durch wagrechte und senkrechte Linien als Mischfarbe wiedergegeben ist.) Blau reicht von 440—475 bzw. von 430—495 $\mu\mu$ (schräge Linien). Erst bei der längsten Exposition tritt eine Mischung zwischen Blau und Grün zu Blaugrün bei der Wellenlänge 500 ein (durch wagrechte und schräge Linien gezeichnet). Auch das Gelb geht bei großen Belichtungszeiten in ein weißliches Gelb, zuletzt in ein gelbliches Weiß über. Die Blaugrünlücke macht sich störend bemerkbar und von einer absolut richtigen Wiedergabe des Spektrums in seinen natürlichen Farben kann auch in den anderen Spektralbereichen nicht die Rede sein. Die Wiedergabe der Farben Blau, Grün und Orangerot entspricht den Empfindlichkeitskurven, welche hinter dem Gelbfilter gewonnen wurden und auch die Wiedergabe der Mischfarben Blaugrün und Gelb ist nach dem Kurvenverlauf nicht anders zu erwarten. Diese Mängel sind zur Genüge aus der

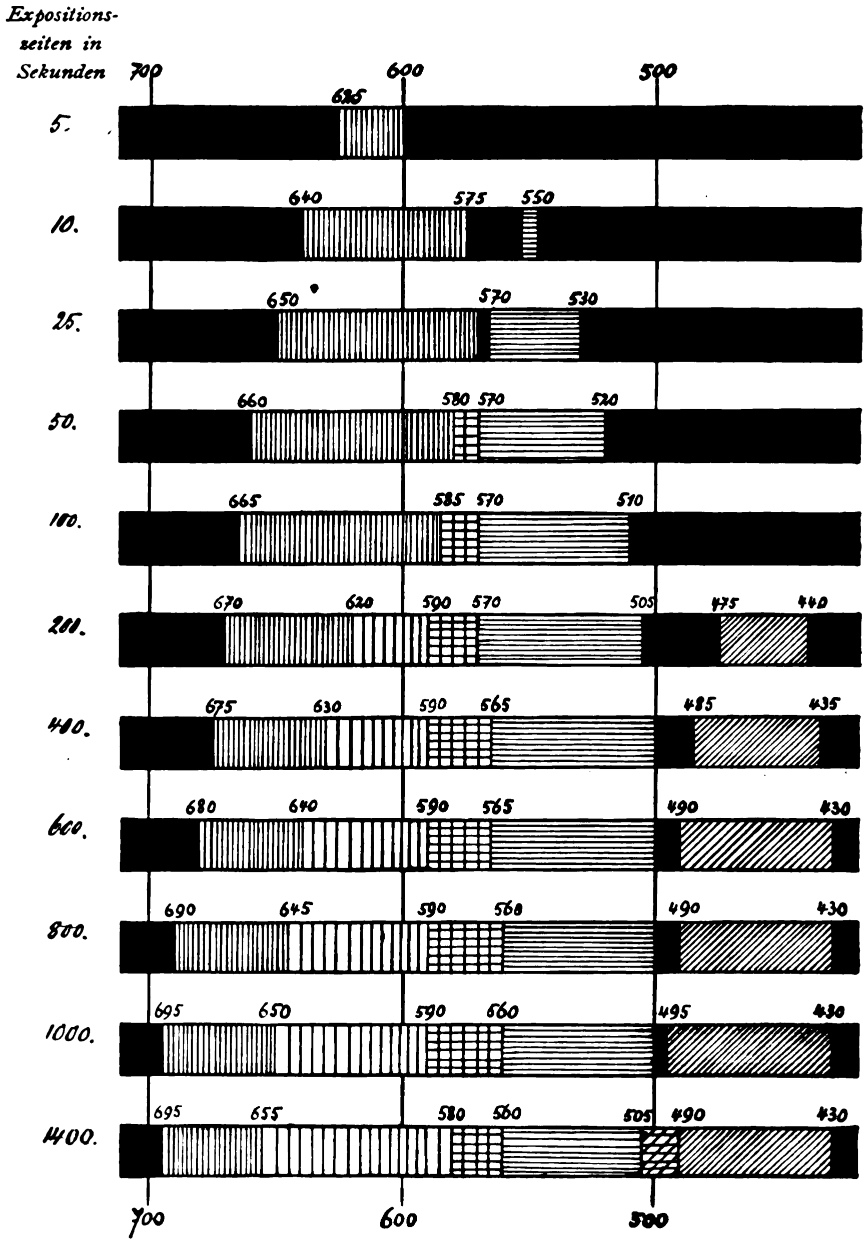

Expositions-
zeiten in
Sekunden
700
600
500
5.
625
10.
640
575
550
25.
650
570
530
50.
660
580
570
520
100.
665
585
570
510
200.
670
620
590
570
505
475
440
400.
675
630
590
565
485
435
600.
680
640
590
565
490
430
800.
690
645
590
560
490
430
1000.
695
650
590
560
495
430
1400.
695
655
580
560
505
490
430
700
600
500

Fig. 2.

Dreifarbenphotographie bekannt, doch wie uns diese in der Projektion und im Dreifarbendruck vorzügliche Bilder trotz der vorhandenen Mängel zu liefern vermag, so gibt auch die Autochromplatte gute farbige Diapositive.

Von besonderem Interesse ist es, das Spektrum auf der Autochromplatte ohne Gelbfiltereinschaltung zu photographieren. Blau kommt nun früher als Grün und Orange und nimmt schon bei kurzen Expositionen einen Bereich von 360—475 $\mu\mu$ ein. Bei längeren Belichtungen dehnt es sich aus von 340—485 $\mu\mu$ und nimmt eine rotstichige Nuance an. Neben den blauen Filterchen scheinen also in zweiter Linie auch die roten ultraviolett durchlässig zu sein. Doch auch die grünen Filterchen müssen bis zu einem gewissen Grade diese Eigenschaften besitzen, denn die Magnesiumbanden bei etwa 383 und 372 $\mu\mu$ wurden schön weiß wiedergegeben. Spektralaufnahmen im Quarzspektrographen zeigten das Ende des Spektrums in rötlichblauer Farbe etwa bei der Wellenlänge 330 $\mu\mu$. Die Aufnahme von Emissionsspektren gab die ultravioletten Quecksilberlinien weißlichblau wieder, die ultravioletten Magnesiumbanden bei 383 und 372 $\mu\mu$, wie schon gesagt, weiß, die Magnesiumlinie bei 500 $\mu\mu$ fiel ins Plattenminimum und wurde nur bei sehr langen Expositionen schwach grün sichtbar, die Magnesiumlinie bei 518 $\mu\mu$ wurde leicht in Grün erhalten, die Natriumlinien kamen orangerot und büßten durch die Farbänderung viel von ihrer Charakteristik ein. Trotz dieser Farbenunrichtigkeiten berührt es doch erfreulich, durch einmalige Aufnahme und einfachen Entwickelungsprozeß *farbige* Emissionsspektren auf die Platte gebannt zu haben.

Zweifellos ist die Autochromplatte eine auf bekannter Basis beruhende, höchst interessante Neuerscheinung. Die tatsächlich vorhandenen Mängel sind in der Natur der Sache begründet, sie verschwinden zum großen Teile vor dem wenig kritischen Auge der Menge, werden auch bei Herstellung farbiger Bilder nur wenig bemerkbar und sind sicherlich durch die mannigfachen und großen Fortschritte, welche die Autochromplatte der Farbenphotographie bringt, ausgeglichen. Die Autochromplatte steht erst am Anfang ihrer Entwickelung. Sie stellt neue Forderungen, welche neue Lösungen finden werden. Sie erinnert an die ersten Zeiten der Photographie, als die Zahl der Bilder gleich der Zahl der Aufnahmen war. Die Kopierbarkeit ist heute schon mit Hilfe des Ausbleichverfahrens möglich. Die Autochromplatte in ihrer jetzigen Form wird der Reproduktionstechnik und den Berufsphotographen nur

wenig Nutzen bringen, sie wird der Farbenphotographie in allen Kreisen neue Interessenten in großer Zahl gewinnen helfen und kann dem Forscher heute schon große Dienste leisten, indem sie seine farbigen Forschungsobjekte im farbigen Bilde festhält, welches auf dem Wege der Projektion großen Kreisen zugänglich gemacht werden kann.

Anmerkungen.

1) Zeitschrift für Reproduktionstechnik. **1906.** S. 38 u. f. **1907.** S. 11 u. f. S. 102 u. f.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14.** 1881. S. 1025.

Photochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in Charlottenburg, im August 1907.

(Eingegangen am 2. September 1907.)

Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge.

Von A. Becker und A. Werner.

Mit 1 Tafel und 2 Figuren.

Während nach den Untersuchungen von Bunsen und Roscoe[1]) für Chlorsilberpapier innerhalb weiter Grenzen Proportionalität zwischen photographisch nutzbarer chemischer Wirkung und eingestrahlter Lichtmenge besteht, fanden zuerst Michalke[2]) und Abney[3]) bei Bromsilberpapier und Bromsilbergelatineplatten merkliche Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit. Nach ihren Beobachtungen wird von der eingestrahlten Energie um so weniger für den photochemischen Prozeß verwertet, je langsamer die Energie zuströmt, so daß das gleiche Produkt aus Lichtintensität i und Belichtungsdauer t um so geringere photographische Schwärzung erzeugt, je kleiner die Intensität und je größer dementsprechend die Expositionszeit ist.

Die Schwierigkeit, welche sich durch diese seither von vielen Beobachtern bestätigte Feststellung einer exakten photographischen Messung von Lichtintensitäten bietet, wird für bestimmte Fälle beseitigt durch die von Schwarzschild[4]) gemachten Angaben,

wonach die gleiche Schwärzung einer belichteten und entwickelten Bromsilbergelatineplatte immer nur dann eintritt, wenn das Produkt $i\,t^{\vartheta}$ denselben Wert hat, wo ϑ eine für jede Plattensorte charakteristische Konstante ist, deren Wert mehr oder weniger weit unter 1 liegt. Die Möglichkeit der photographischen *Intensitätsmessung* ist hiernach an die Kenntnis der Konstanten ϑ und der Expositionszeit t gebunden, während die für manche Fälle wichtige Messung von *Lichtmengen* bei unbekannter Zeit unausführbar bleibt, insbesondere in den Fällen, in denen die Konstante ϑ von der Einheit sehr merklich verschieden ist.

Für einen Fortschritt in dieser Richtung und gleichzeitig für das Verständnis der die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz verursachenden Vorgänge in der photographischen Schicht ist die weitgehende Untersuchung der etwaigen Abhängigkeit der Größe ϑ von den die Exposition und Entwickelung beschreibenden Faktoren und von der chemischen und physikalischen Konstitution der sensiblen Schicht von besonderer Wichtigkeit. Bestimmte Angaben in dieser Richtung scheinen bis jetzt nur für den Einfluß der Variation der Entwickelung auf den Wert von ϑ zu bestehen.[5])

In der gegenwärtigen Arbeit soll über die Abhängigkeit des Exponenten ϑ von der Wellenlänge des zur Exposition benutzten Lichtes berichtet und versucht werden, diese bei verschiedenen photographischen Schichten in verschiedener Weise sich geltend machende Abhängigkeit mit anderen bekannten Eigenschaften derselben in Zusammenhang zu bringen.

Die Untersuchung ist ausgedehnt auf die gewöhnliche Schleussnerplatte und den Agfafilm der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, die gelbgrün sensibilisierten Perortofilms (grün Siegel) von Perutz und die hoch rotempfindlichen Platten von Wratten und Wainwright (Pinacyanol Special).

Die Entwickelung der exponierten Platten oder Films geschah in konstanter Weise in Rodinal mit der fast in allen Fällen gleichen Verdünnung 1:20 eine Minute lang, und fixiert wurde mit der sauren Fixiersalzlösung 200 g $Na_2S_2O_3$, 50 g $NaHSO_3$ auf 800 g Wassser bei mittlerer Temperatur von 20° C.

Versuche mit Lichtfiltern.

Die genannten photographischen Schichten wurden exponiert im Licht einer mit regulierbarer Spannung von durchschnittlich 4 Volt brennenden Osmiumlampe, das zuvor eine als Lichtfilter

dienende gefärbte Gelatine zu passieren hatte, welche aus der gesamten Osmiumstrahlung eine bestimmte möglichst eng begrenzte Spektralregion auszuwählen gestattete. Der Reihe nach wurden eine rote, eine grüne und eine blauviolett gefärbte Gelatine benutzt, deren spektrale Durchlässigkeiten aus der beigegebenen Fig. 1 zu ersehen sind, in welcher zur Orientierung die Lage der deutlichsten Wasserstofflinien eingezeichnet ist.

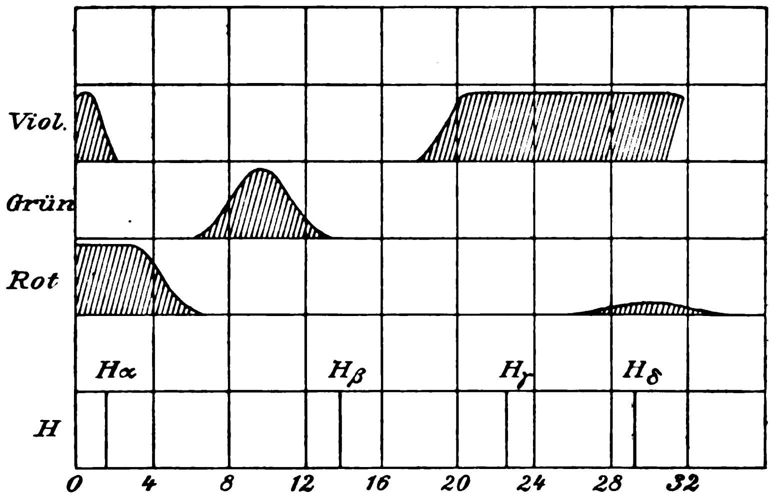


Fig. 1.

Die ϑ-Bestimmung stützt sich auf den Vergleich von photographischen Schwärzungen, welche einerseits durch kurze Exposition in intensivem Licht, andererseits durch längere Exposition in entsprechend schwächerem Licht erhalten werden. Zur möglichsten Ausnutzung der photographischen Schichten und zur Kontrolle der Lampenkonstanz während der Dauer einer Versuchsreihe wurde in folgender Weise verfahren: Für jede dem Versuch unterworfene Platte und für jeden der drei Filterbezirke wurde zunächst eine Reihe von sieben Feldern in 1 m Lampenabstand eine bestimmte kurze Zeit exponiert, darnach wurden die Felder einer zweiten daneben befindlichen Reihe in 4 m Lampenabstand eine gemessene längere, von Feld zu Feld progressiv variable Zeit belichtet, und schließlich erfolgte eine der ersten gleiche oder ähnliche kurze Exposition in 1 m Abstand für die sieben Felder einer dritten Reihe. Jede Platte liefert auf diese Weise zwei ϑ-Werte, und gleichzeitig läßt ein Vergleich der beiden kurzen Expositionen untereinander nötigenfalls

mit Benutzung der in das Gebiet der betreffenden Intensitäten fallenden Schwärzungskurve eine etwaige Inkonstanz der Lampe während der Versuchsdauer elliminieren.

Entwickelt wurden die drei durchweg aus einer Platte geschnittenen und auf dem beschriebenen Wege im Licht der drei Filterbezirke exponierten Plattenstreifen immer gleichzeitig, so daß die Abhängigkeit der ϑ-Werte von der Farbe von der Art der Entwickelung unbeeinflußt bleibt.

Zur Messung der erhaltenen Schwärzungen diente ein Colorimeter mit Lummer-Brodhun-Würfel, welches die Durchlässigkeit der photographischen Schichten mit derjenigen einer Säule nahe konzentrierten Kupfervitriols von variierbarer Länge zu vergleichen gestattete. Die Höheneinstellung dieser Säule ließ sich auf 0,1 mm genau ermöglichen; sie ist der „Schwärzung“[6]) der Schicht direkt proportional, und der Proportionalitätsfaktor ist der Absorptionskoeffizient der Kupfervitriollösung für die zur Photometrierung gewählte Lichtart.

Die im einzelnen für jede Plattensorte gewonnenen Resultate seien im folgenden getrennt gegeben.

a) Schleussnerplatte.

Die spektrale Verteilung des für die photographische Wirkung auf die gewöhnliche Schleussnerplatte maßgebenden, von den drei Gelatinefiltern durchgelassenen Lichtes und die Empfindlichkeit der Platte für dieses Licht ist aus dem mit Hilfe eines Spektrographen erhaltenen Photogramme[7]) Nr. 1 der folgenden Tafel und den beistehenden Bemerkungen zu ersehen. Die in dieser und allen folgenden Aufnahmen mitverzeichneten Wasserstofflinien dienen zur Orientierung im Spektrum. Durch das grüne und das blaue Filter lassen sich, wie man sieht, das grüne und blaue Spektralgebiet scharf getrennt für die Wirkung auf die sensible Schicht auswählen. Das rote Filter dagegen erscheint in diesem Sinne nicht als homogen, da es gleichzeitig rotgelbe und violette photographisch wirksame Strahlen hindurchläßt. Der mit diesem Filter erhaltene ϑ-Wert ist daher gleichzeitig von rotgelben und violetten Strahlen beeinflußt. Wie man sieht, weichen die Werte des Exponenten ϑ für die verschiedenen Farben zwar etwas, aber doch nur wenig voneinander ab. Die einzelnen Schwankungen bei konstantem Filterlicht haben ihre Ursache in der Inhomogenität der Schichten. Mit dem für das Licht der Normalbenzinlampe von Schwarzschild für Schleussner-

platten gefundenen Wert $\vartheta = 0{,}89$ stimmen die neuen Daten angenähert überein.

Die Beobachtungen ergaben:

Rodinal 1 : 20. 80 Sekunden entwickelt.

ϑ-Blauviolett	ϑ-Grün	ϑ-Rot
0,928	0,891	0,901
0,914	0,910	0,901
0,907	0,891	0,901
0,935	0,923	
0,913	0,897	
0,928	0,887	
0,921	0,900	

b) Agfafilm.

Wie das Photogramm Nr. 3 der Tafel zeigt, ist das von dem grünen und blauvioletten Filter durchgelassene photographisch wirksame Licht auch hier scharf getrennt, so daß ϑ-Bestimmungen für diese beiden Spektralregionen getrennt ausführbar sind. Auf Rot-Gelb und das vom roten Filter in minimalen Spuren durchgelassene Violett scheint aber der Agfafilm nicht zu reagieren, da weder ein Spektrum bei 15 Minuten langer Exposition im Spektrographen im Licht des roten Filters, noch eine Schwärzung nach 5 Minuten langer Exposition des Films in 1 m Lampenabstand im roten Filterlicht direkt zu erhalten war.

Die ϑ-Bestimmungen lieferten:

Rodinal 1 : 20. 80 Sekunden entwickelt.

ϑ-Blauviolett.	ϑ-Grün.
0,908	0,912
0,928	0,932
0,908	0,893
0,924	0,920
0,917	0,914

Ein merklicher Unterschied der Größe ϑ für die beiden Filterbezirke besteht hiernach nicht.

c) Perortofilm-Perutz.

Dieser Film war zur Untersuchung der Abhängigkeit der ϑ-Größe von der Farbe besonders gut geeignet, da, wie aus dem Photogramm 5 ersichtlich, das von den drei benutzten Filtern durch-

gelassene Licht hier infolge der besonderen spektralen Empfindlichkeitsverteilung der sensiblen Schicht praktisch als homogen anzusehen ist. Zur gleichzeitigen Feststellung eines etwaigen Einflusses der Entwicklerkonzentration auf das Resultat wurde diese in kleinen Grenzen variiert.

Die Versuche ergaben:

ϑ-Blauviolett.	ϑ-Grün.	ϑ-Rot.			
0,799	0,774	0,799	Rodinal	1 : 10	60 Sek.
0,774	0,788	0,787			
0,787	0,781	0,793	„	1 : 20	80 „
0,777	0,770	0,784			
0,789	0,795	0,800	„	1 : 30	180 „
0,768	0,770	0,787			
0,782	0,779	0,791			

Ein Einfluß der Entwicklerkonzentration ist innerhalb der untersuchten Grenzen nicht wahrnehmbar. Dagegen tritt eine kleine Erhöhung des Wertes ϑ für Rot auf gegen den für Grün und Blau nahe übereinstimmenden Wert von 0,78. Auffallend ist der merklich geringere Wert des Exponenten gegenüber den für die beiden vorher untersuchten, nicht sensibilisierten Schichten gefundenen Resultaten.

d) Pinacyanol-Wrattenplatte.

Diese Platten sind sehr stark rotempfindlich und müssen daher vorteilhaft in völliger Dunkelheit entwickelt werden. Die vorgenommene ϑ-Bestimmung gestattet leider nur Aussagen für das Rot zu machen, und ermöglicht keinen Vergleich mit anderen Spektralbezirken, da, wie das Photogramm 7 zeigt, die mit Blauviolettfilter erhaltenen Werte gleichzeitig von Rot und Blauviolett beeinflußt sind, und da Bestimmungen für Grün nicht mehr vorgenommen werden konnten. Durch die im Folgenden mitzuteilenden Versuche wird dieser Mangel aber beseitigt sein.

Rodinal 1 : 20 50 Sekunden entwickelt.

ϑ-Blauviolett.	ϑ-Rot.
0,863	0,889
0,882	0,892
0,841	0,872
0,872	0,898
0,864	0,888

Versuche im Spektrum.

Während die vorgenannten Versuche nur die Abhängigkeit des Exponenten ϑ von einzelnen ausgewählten Spektralregionen in aufeinanderfolgenden Beobachtungsreihen zu ermitteln gestatteten, sollte durch eine Reihe neuer Versuche gleichzeitig der gesamte Verlauf des ϑ-Wertes über das ganze photographisch wirksame Spektrum festgestellt werden.

Mit Hilfe eines Quarzspektrographen, dessen Prisma zur Erreichung genügender Dispersion durch ein Flintglasprisma ersetzt wurde, haben wir photographische Aufnahmen des Spektrums der Osmiumlampe in folgender Weise gemacht: Es wurde zunächst das genügend intensive kontinuirliche Spektrum auf einen Teil der photographischen Schicht entworfen und mit kurzer Expositionszeit photographiert, dann wurde die Platte im Apparat um etwas über die Höhe des Spektrums gehoben und eine zweite länger dauernde Exposition im geeignet abgeschwächten Licht desselben Spektrums ausgeführt: im gleichen Licht wurden dann immer noch zwei weitere Aufnahmen mit progressiv derart variierter Expositionszeit gemacht, daß die für die größere Intensität erhaltenen Schwärzungen möglichst zwischen den für die kleinere Intensität erhaltenen lag. Wenn dann für eine *beliebige Spektralstelle* Gleichheit besteht zwischen den Schwärzungen des kurz und eines länger exponierten Spektrums, so muß dieselbe Gleichheit gleichzeitig für *alle* Spektralstellen sich finden, falls ϑ mit der Wellenlänge nicht variabel ist, und die Schwärzungen müssen andererseits um so deutlichere Verschiebungen in den beiden verglichenen Spektren gegeneinander zeigen, je stärker ϑ mit der Wellenlänge variiert.

Die Intensitätsabschwächung, deren Größe, falls es sich nur um den Vergleich der ϑ-Werte für die einzelnen Wellenlängen untereinander handeln würde, nicht genau bekannt sein müßte, wurde teilweise durch Änderung der Spaltweite des Apparats in engen Grenzen, teilweise durch Abstandsänderung der Lampe erreicht. Die beiden Intensitäten standen in den meisten Fällen im Verhältnis 22 : 1, wie durch photographische Messung ermittelt wurde.

Einige der erhaltenen Spektrogramme, die sich wieder auf die vier genannten photographischen Schichten beziehen, sind in der folgenden Tafel reproduziert. Gleichzeitig findet man dort Angaben über das Intensitätsverhältnis und die Expositionszeiten. Um den genauen Vergleich der einzelnen Spektren miteinander zu ermöglichen,

sind dieselben zwischen das gleichzeitig aufgenommene Linienspektrum des Wasserstoffes gestellt.

In Ermangelung eines Mikrophotometers mußten wir leider von der quantitativen photometrischen Ausmessung der Photogramme absehen[8]) und uns auf die direkte okulare Betrachtung der Schwärzungen unter Zuhilfenahme von Beobachtungen über die Schwärzung von Chlorsilberpapier in dem durch die Photogramme gehenden Licht beschränken. Diese Beobachtung läßt eine gute Übereinstimmung der neuen Versuche mit dem Ergebnis der früher mitgeteilten Lichtfilterversuche erkennen, insofern hier eine deutliche Verschiebung der Schwärzungen in den einzelnen Spektren gegeneinander nicht konstatiert werden kann, so daß anzunehmen ist, daß eine sehr merkliche Verschiedenheit der Größe ϑ bei verschiedenen Wellenlängen nicht besteht.

In Zusammenfassung der mitgeteilten Beobachtungen läßt sich das Resultat gewinnen, daß die Größe ϑ für verschiedene Plattensorten zwar einen wesentlich verschiedenen Wert annehmen kann, daß dagegen ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes bei allen Platten nur eine sehr geringfügige zu sein scheint. Versuchen wir, dies Ergebnis in Zusammenhang zu bringen mit anderen bekannten Eigenschaften der benutzten photographischen Schichten, so liegt es nahe, einen Vergleich mit der *Empfindlichkeit* zu ziehen. Das vorstehend genannte Resultat läßt in dieser Hinsicht schließen, daß der Wert von ϑ jedenfalls nur unwesentlich von denjenigen Faktoren beeinflußt wird, welche die relative Empfindlichkeit der betrachteten Schichten für die verschiedenen Wellenlängen bedingen. Dagegen scheint eine Abhängkeit der ϑ-Werte von der Gesamtempfindlichkeit der einzelnen Platten zu bestehen, welche die Vorstellung Bedeutung gewinnen läßt, wonach die ϑ-Größe durch die Größe der chemischen Sensibilisierung der Platten beeinflußt wäre, d. h. durch eine solche Beschaffenheit der sensiblen Schicht[9]), welche durch möglichste Bindung freien Halogens die Gesamtempfindlichkeit steigert, ohne eine Veränderung in der relativen Empfindlichkeitsverteilung für die einzelnen Spektralbezirke herbeizuführen.

Die beigezeichnete Fig. 2 gibt hierfür Anhaltspunkte. Sie enthält die Schwärzungskurven der benutzten photographischen Schichten für das Licht der drei Filterbezirke, die durch Exposition aller Einzelplatten in konstantem Licht und gleichzeitige Entwickelung

— Rodinal 1:20 während 60 Sekunden — gewonnen und daher direkt miteinander vergleichbar sind. Die Schleussnerplatte und

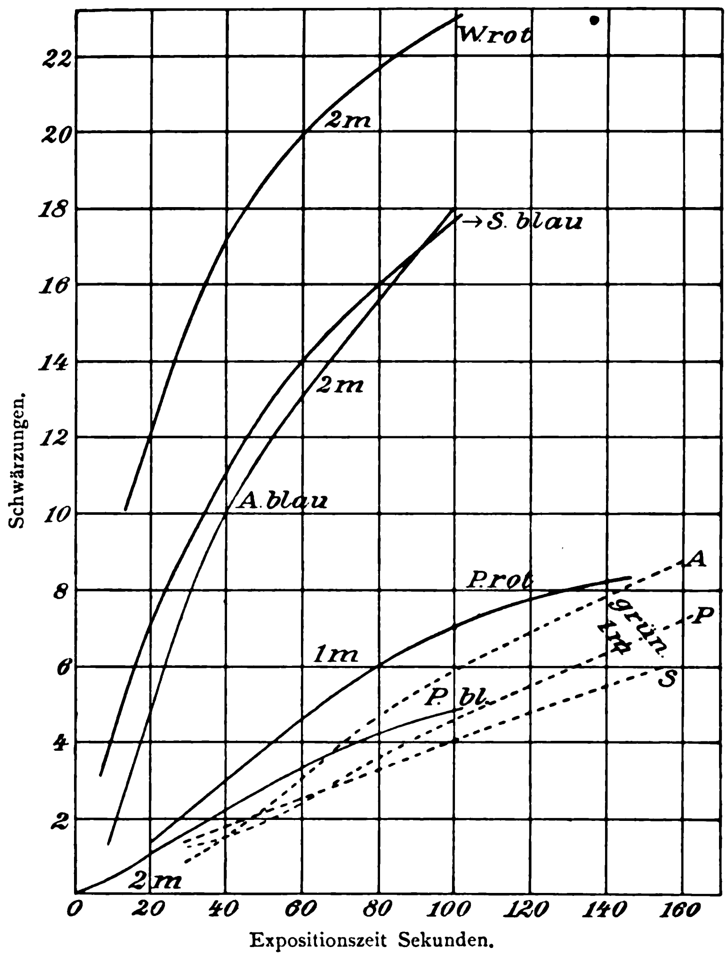


Fig. 2.

W. = Wratten und Wainwright (Pinacyanol Special).
P. = Perorto-Film, Perutz (Grün Siegel).
S. = Schleußner-Platte.
A. = Agfa-Film.

der Agfafilm besitzen im Blau nahe gleiche Empfindlichkeit, ebenso nahe gleiches ϑ; im Grün überwiegt die Empfindlichkeit und insbesondere die Gradation des Agfafilms, und entsprechend

wächst hier sein ϑ-Wert über denjenigen der Schleussnerplatte. Der niedrige ϑ-Wert des sensibilisierten Perutzfilms scheint die Folge der merklich reduzierten Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine — im Blau — zu sein, und die durch die Farbensensibilisation stark gesteigerte Rot-Gelb-Empfindlichkeit vermag den Exponenten ϑ nur wenig merklich zu erhöhen. Bei dem im Blau sehr wenig empfindlichen Wrattenplatte scheint allerdings die aufs höchste gesteigerte Rotempfindlichkeit — sie übersteigt sogar diejenige der Schleussnerplatten für Blau — eine Veränderung des ϑ-Wertes im Sinne größerer Zahlen veranlaßt zu haben.

Dies Ergebnis, daß die Ausnutzung langsam zugestrahlter Energie um so besser erfolge, je besser die Ausnutzung jeder Energie überhaupt, d. h. die Gesamtempfindlichkeit der sensiblen Schicht ist, würde in Übereinstimmung sein mit der mehrfach gemachten Beobachtung, daß zunehmendes Alter der Platten mit merklichem Ansteigen von ϑ verbunden war.

Anmerkungen.

1) R. Bunsen und H. Roscoe, Pogg. Ann. **117.** S. 538. 1862.

2) Michalke, Photogr. Mitt. **27.** S. 261. 1890.

3) W. Abney, Proc. Roy. Soc. London **54.** S. 143. 1893.

4) K. Schwarzschild, Photogr. Corresp. **36.** S. 109. 1899.

5) Schwarzschild bemerkt z. B. Phot. Corresp. **36.** S. 109. 1899, daß die verschiedensten Entwickler dieselbe Abweichung vom Reziprozitätsgesetz ergeben. Weitere Untersuchungen hierüber wird der eine von uns (Werner) mitteilen.

6) Der Plattengrund ist in allen Fällen, wo von Schwärzungen die Rede ist, in Abzug gebracht.

7) Die Feinheiten der Photogramme werden allerdings aus den Reproduktionen schlecht ersichtlich.

8) Wir behalten uns diese Ausmessung noch vor.

9) Hierdurch wäre auch die Tatsache verständlich, daß die zu verschiedener Zeit angefertigten Platten derselben Firma nicht genau den gleichen Exponenten besitzen.

Kiel, den 30. Juli 1907.

(Eingegangen am 11. August 1907.)

Über den Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten und nichtexponierten Platten.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Wenn man eine Bromsilbergelatineplatte, die nicht dem Licht ausgesetzt war, mit einem Entwickler behandelt, so kann man immer den Anfang einer Reduktion des Bromsilbers feststellen (ein Schleier, der gewöhnlich als chemischer Schleier bezeichnet wird), während eine gleiche Platte, die normal belichtet und unter denselben Verhältnissen entwickelt ist, ein vollständig schleierfreies Negativ ergibt.

Diese Tatsache, obgleich schon veröffentlicht, ist bisher, soweit uns bekannt, noch nicht erklärt worden.

Wir haben uns vorgenommen, diese Beobachtung einer methodischen Prüfung zu unterziehen und die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen.

Unsere Versuche wurden mit extrarapiden Bromsilbergelatineplatten gemacht, und wir haben methodisch untersucht, welchen Einfluß auf diesen besonderen Schleier folgende Faktoren ausüben: Expositionszeit, Entwicklungsdauer, Natur und Zusammensetzung des Entwicklers.

I. Einfluß der Entwicklungs- und Expositionsdauer bei ein und demselben Entwickler.

Wir haben folgenden normalen Diamidophenol-Entwickler verwendet:

Wasser	1000 ccm
Diamidophenol	5 g
Wasserfreies Natriumsulfit . . .	30 g.

Wir haben in einem Bade bei derselben Temperatur (18°) in wachsenden Zeiten von 1—10 Minuten unexponierte und normal exponierte, ferner über- und unterexponierte Platten entwickelt. Bei den unbelichteten Platten ist der chemische Schleier bei einer Entwicklungsdauer unter 1 Minute gleich Null, sehr deutlich nach 2 Minuten, und er wächst sehr rasch mit der Entwicklungsdauer. Bei den normal exponierten Platten wird der Schleier erst merkbar nach einer Entwicklungsdauer von etwa 10 Minuten. Unter sonst gleichen Bedingungen erscheint der Schleier um so intensiver, je schwächer die Belichtung war.

2. Einfluß der Temperatur.

Diese Versuche wurden mit demselben Entwickler wiederholt, aber bei einer Temperatur von 25° (statt 18°).

Die Intensitätsunterschiede des Schleiers, die man hierbei zwischen den Platten von $2^1/_2$ Minuten an beobachtet, wachsen in beiden Fällen mit der Entwicklungsdauer. Erst von etwa 10 Minuten (Entwicklungsdauer) an zeigen sich diese Intensitätsunterschiede zugunsten der exponierten Platten verschoben.

Wie vorher ist der Schleier im letzten Falle um so intensiver, je geringer die Exposition ist.

3. Einfluß der Natur des Entwicklers.

Die vorstehenden Versuche wurden mit zwei alkalischen Entwicklern wiederholt.

Hydrochinon:

Wasser	1000 ccm
Wasserfreies Natriumsulfit	40 g
Hydrochinon	10 g
Wasserfreies Natriumcarbonat	55 g.

Paramidophenol:

Lösung von wasserfreiem Natriumsulfit zu 25 %	1000 ccm
Paramidophenol	20 g
Ätzlithion	8 g.

Die Resultate waren dieselben wie mit dem Diamidophenol.

Wenn man den Unterschied erwägt, den die Zusammensetzung desselben Entwicklers zeigt, je nachdem man damit exponierte oder nichtexponierte Platten behandelt hat, so bemerkt man, daß im ersten Falle der Entwickler Bromkalium enthält, und zwar um so mehr, je stärker die Platte belichtet war und je länger die Entwicklung gedauert hat. Dasselbe Resultat kann im zweiten Falle nicht erhalten werden, da die sehr schwache Reduktion des Bromsilbers lediglich auf die Bildung des Schleiers beschränkt bleibt.

Man kann also annehmen, daß die geringe Intensität des Schleiers der exponierten Platten im Verhältnis zu den nichtexponierten, ebenso wie das Wachsen der Intensität dieses Schleiers mit der Unterexposition, einfach der verzögernden Wirkung des Bromkalis, das sich bei der Entwicklung bildet, zuzuschreiben ist. Um

diese Hypothese zu verifizieren, haben wir die vorstehenden Versuche, die sich auf unexponierte Platten bezogen, wiederholt, indem wir den Entwickler mit so viel Bromkali versetzten, als sich ungefähr bei der Entwicklung einer normal exponierten Platte bilden kann. Wir haben dabei festgestellt, daß die nichtexponierten Platten nur einen Schleier geben wie er bei exponierten erhalten wird; eine Tatsache, die unsere Hypothese zu bestätigen vermag.

Verwendung von Platten sehr alter Fabrikation.

Die vorstehenden Versuche wurden wiederholt mit Platten, die vor sehr langer Zeit fabriziert waren und die unexponiert schon nach sehr kurzem Verweilen im Entwickler einen augenscheinlichen Schleier gaben, angestellt. Die Schleier, welche bei exponierten und unexponierten Platten mit oder ohne Bromkalizusatz zum Entwickler erhalten wurden, waren nicht merklich verschieden von dem Schleier, der nichtexponierten Platten. Diese negativen Resultate müssen sicherlich dem Zustande der Veränderung der Platten zugeschrieben werden, die diesen letzteren Versuchen unterworfen wurden, indem die geringe Menge Bromnatrium, die während der Entwicklung gebildet wird, ungenügend ist, um die Entstehung eines so intensiven Schleiers zu bekämpfen, wie ihn solche Platten zeigen.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Garbasso. Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. 256 S. mit 65 Figuren und 1 Tafel im Text. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1906.

In zwanzig Vorlesungen werden hier die teilweise bereits früher publizierten Arbeiten des Verfassers und anderer in zusammenhängender Weise zum Vortrag gebracht, um physikalisch denkbare Modelle des leuchtenden Atoms anzugeben.

Während im ersten Abschnitt (in vier Vorlesungen) zunächst die Haupterscheinungen der Spektroskopie kurz rekapituliert werden und danach die Versuche von Garbasso und Aschkinass, die Resonanzversuche von Rubens und einige mathematische Hilfssätze Erwähnung finden, werden im zweiten Abschnitt die Dispersionstheorien und die mechanischen Bilder für die Moleküle zusammengesetzter Körper wiedergegeben.

Im dritten, ausführlichsten Abschnitte, der die elektromagnetische Theorie behandelt, findet schließlich eine Berechnung der Schwingungsformen in einem komplizierten Leitersysteme statt, auf Grund deren ein Entwurf zu einer elektromagnetischen Theorie der Spektralanalyse gemacht wird.

Im vierten Abschnitt sind die Gleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper benutzt, um die Möglichkeit der „elektrostatischen" Theorie der Spektralanalyse zu diskutieren. In diesem Abschnitt wird auch eingegangen auf die Stoneysche Erklärung der Doublet- und Serienspektren, auf J. J. Thomsons Atommodell, auf Stabilitätsfragen und, damit zusammenhängend, auf das periodische System der Elemente.

Max Seddig.

H. A. Lorentz. Lehrbuch der Physik. Zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen. Übersetzt von G. Siebert. Zweiter Band. 621 S. mit 257 Abbild. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Es wird mit Freude begrüßt werden, daß die Übersetzung des zweiten, die Akustik, Optik und Elektrizitätslehre enthaltenden Bandes des Lehrbuchs der Physik von H. A. Lorentz dem ersten Bande so schnell gefolgt ist. Klarheit und Originalität der Darstellung zeichnen diesen Band, wie nicht anders zu erwarten, ebenso aus wie den ersten.

Von ganz besonderem Interesse ist die Behandlung der Elektrizitätslehre, deren Bearbeitung sich der Verf. sichtlich mit hervorragender Sorgfalt gewidmet hat. Es ist hier wohl zum erstenmal in einem einführenden Lehrbuch der Versuch gemacht, die neuen Faraday-Maxwellschen Vorstellungen nicht nur neben oder nach der alten Fluidums- und Fernwirkungstheorie auseinanderzusetzen, wie es wohl meist zu geschehen pflegt, sondern sie sofort allein einzuführen, alle Erfahrungstatsachen und Begriffe aus ihnen heraus zu erläutern, ohne daß, zunächst wenigstens, die alten uns geläufigen Worte wie Elektrizitätsmenge usw. auftreten. Dagegen wird sofort der Begriff der dielektrischen Verschiebung eingeführt und die Bedeutung des Dielektrikums bei den elektrischen Vorgängen in den Vordergrund gestellt. Als charakteristisches Beispiel für diese Behandlungsweise sei die Definition der Einheit der Elektrizitätsmenge mitgeteilt. Sie wird definiert als „diejenige Elektrizitätsmenge, die durch jedes senkrecht zu den Verschiebungslinien stehende Quadratzentimeter verschoben wird zwischen zwei Kondensatorplatten im Äther, die ein so starkes elektrisches Feld ergeben, daß die Energie pro Kubikzentimeter gleich $^1/_2$ Erg ist." Diese Definition führt zu dem Coulombschen Gesetz in der Form $\frac{e e'}{4\pi r^2}$. Alle Formeln ändern sich demnach gegen die üblichen, die stets in Klammern beigesetzt werden.

Ein besonderes Kapitel ist denjenigen Erscheinungen gewidmet, die aus der Elektronenlehre erklärt werden, den Kathodenstrahlen, dem Zeemaneffekt usw.

Den Lesern dieser Zeitschrift wird vielleicht die Optik etwas zu knapp behandelt erscheinen. Die chemischen Wirkungen des Lichts, Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden zusammen auf wenig mehr als

einer Seite besprochen. Ebenso wird die Kristalloptik nur flüchtig gestreift, die zweiachsigen Kristalle kaum erwähnt. Doch soll ja dieses Lehrbuch nur ein einführendes, kein ausführliches sein, wobei der Verf. notwendig auf eine ganz gleichmäßige, geschweige denn einigermaßen erschöpfende Darstellung verzichtete.

Wie im ersten Bande wird auch hier von Infinitesimalrechnung nur an wenigen Stellen Gebrauch gemacht, ja sogar gelegentlich, z. B. bei der Herleitung der magnetischen Kraft eines unendlich langen gradlinigen Stromleiters aus dem Gesetz von Biot und Savart, elementare Beweise gegeben. — Den Schluß dieses Bandes bildet eine sehr zweckmäßig ausgewählte Sammlung von Übungsaufgaben.

Dem Übersetzer gebührt der wärmste Dank, daß er uns Deutschen dieses Werk des holländischen Physikers zugänglich gemacht hat.

F. A. Schulze.

Wilhelm Beetz. Über die bisherigen Beobachtungen im ultraroten Spektrum. 45 S. mit 15 Fig. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Die Untersuchungen des ultraroten Spektrums mit Hilfe des Bolometers bzw. der Thermosäule haben zu Erkenntnissen geführt, welche sich den glänzendsten Errungenschaften der menschlichen Forschung würdig an die Seite stellen. Die experimentelle Begründung der Strahlungslehre und deren für Physiker, Chemiker und Astronomen gleich wichtiges Anwendungsgebiet, die Strahlungspyrometrie, verdanken wir in erster Linie dem Studium des kontinuierlichen ultraroten Spektrums. Auch die Erforschung diskontinuierlicher ultraroter Spektren ist — besonders in neuester Zeit — mit gutem Erfolg in Angriff genommen worden, und hat man die durch Messungen im sichtbaren bzw. ultravioletten Gebiet gefundenen spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten ebenfalls im Ultrarot prüfen können. Bei der großen wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung der Untersuchungen über ultrarote Emission — die auch für den Beleuchtungstechniker von ganz besonderer Wichtigkeit ist — wird die vorliegende, klar geschriebene Schrift einen weiten Leserkreis finden. Die Monographie enthält Kapitel über Emission, Dispersion, Reflexion usw. der ultraroten Strahlung sowie über deren thermische, photographische usw. Wirkungen. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung bildet den Schluß. Karl Schaum.

F. Harrwitz. Adreßbuch der Deutschen Präzisionsmechanik und Optik und verwandter Berufszweige (Glasinstrumentenindustrie, Elektromechanik). III., neu bearb. Aufl. 376 S. Berlin, Verlag der Zeitschrift „Der Mechaniker", 1906.

Das recht nützliche Nachschlagewerk zerfällt in drei Teile: 1. eine alphabetische Zusammenstellung der Firmen mit Angabe ihrer Haupterzeugnisse, 2. ein nach den Städten geordnetes Register, 3. ein Lexikon der Spezialitäten. Für den Forscher und Lehrer wird dieser letzte Teil, der eine sehr schnelle und genaue Orientierung über die Bezugsquellen der einzelnen Apparate usw. gestattet, von ganz besonderem Werte sein.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band. 1907. Heft 12.

Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.

(Auszug aus der Jenaer Inaugural-Dissertation.)

Von Franz Schön.

Mit 15 Figuren.

(Fortsetzung und Schluß.)

b) Messungen und quantitative Verhältnisse.

In den bisherigen Untersuchungen und Betrachtungen wurde lediglich die qualitative Seite der Frage nach der anomalen Dispersion der Metalldämpfe behandelt. Da ich mit inhomogenen Dämpfen arbeitete, so war von vornherein wenig Aussicht vorhanden, absolut und allgemein gültige quantitative Verhältnisse auf direktem Wege mit Exaktheit feststellen zu können; denn dazu wird im allgemeinen die Kenntnis der Konstanten der inhomogenen Dämpfe nötig sein. Diese aber war mir nicht gegeben, und es zeigte sich mir auch keine Möglichkeit, die Konstanten zu ermitteln. Damit war aber keineswegs ausgeschlossen, daß sich auf Grund von Messungen solche Zahlengrößen berechnen ließen, die wenigstens relative Bedeutung gewinnen konnten, indem sie Ausgangspunkte werden konnten für quantitative Vergleiche der anomalen Dispersionserscheinungen, wie sie bei verschiedenen Elementen unter gleichen oder bei ein und demselben Elemente unter verschiedenen Versuchsbedingungen auftreten. Es wird sich zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen, deren Gültigkeit a priori große Wahrscheinlichkeit für sich hat, sich sogar angenäherte Angaben über absolute Brechungsexponenten der Metalldämpfe machen lassen, so wie sie unter den allerdings unbekannten, im Kohlebogen herrschenden Bedingungen beschaffen sind. Ich werde im folgenden allgemein in kritischer Betrachtungsweise den Weg zeichnen, auf dem man zu solchen Resultaten gelangen kann. Im besonderen werde ich dann auf die Ergebnisse eingehen, zu denen die Anwendung dieser Methode auf spezielle Fälle führt unter Zugrundelegung des experimentellen Materials, das mir im vorausgehenden zu meinen

Untersuchungen diente und mit Rücksicht auf die geringeren Ansprüche gewonnen war, die diese in bezug auf Genauigkeit und Hilfsversuche an das Experiment stellen. Trotzdem ist in den meisten der unten angegebenen Fälle die Genauigkeit der angestellten Messungen hinreichend, um wenigstens allgemein kritische Betrachtungen an die auf Grund derselben erhaltenen Resultate knüpfen zu können, und die gegebenen Zahlengrößen dürften angenäherte Richtigkeit besitzen. Es liegt im Rahmen dieser Arbeit, wenn ich mich damit begnüge, die allgemeinen Vorarbeiten zu einer exakteren, experimentellen Durchführung der angegebenen Methode geleistet und auf die Aussichten hingewiesen zu haben, die sich auf Grund meiner experimentellen Befunde bereits darbieten.

Das nächstliegende Ziel quantitativer Untersuchungen mußte sein, eine allgemeine Gleichung ausfindig zu machen für die scheinbar hyperbolischen Anomaliekurven, die man nach der Methode der gekreuzten Prismen erhält, und die ich bei verschiedenen Elementen photographiert habe. Gelang dieses, so war zu erwarten, daß die Konstanten der Formel in den einzelnen Fällen Zahlengrößen annehmen würden, die für das optische Verhalten der betreffenden Elemente als charakteristisch betrachtet und zu Ausgangspunkten für relative Untersuchungen gewählt werden konnten. Ferner ließ sich so vielleicht der Anschluß an eine der bisher aufgestellten Dispersionsformeln erreichen, denn es war ja von vornherein als wahrscheinlich anzunehmen, daß diese hyperbolischen Ausbiegungskurven des Spektrums, wenn sie nicht die Dispersionskurven der betreffenden Metalldämpfe selbst darstellten, doch wenigstens in enger Beziehung zu diesen stehen würden.

α) Messungen.

Zu diesem Zwecke mußten vor allem die Photogramme der Kurven ausgemessen werden, indem ich sie auf ein Koordinatensystem bezog und die Koordinaten einer genügenden Anzahl von Kurvenpunkten bestimmte, um danach bequem und mit möglichster Genauigkeit die Kurve vergrößert aufzeichnen zu können. Als Meßapparat diente ein Komparator von C. Zeiß, (Fig. 8) auf dessen beweglicher Schiene (S) ein durch eine Mikrometerschraube (M_2) verstellbarer Tisch (T) so befestigt werden konnte, daß seine Verschiebungsrichtung (V_2) genau senkrecht zu der der Komparatorschiene (V_1) stand. Die kreisförmige Platte des Tisches war drehbar und mit einer Kreisteilung (K) versehen, an der man den Drehungswinkel ablesen konnte. Auf diesen Tisch unter einem der beiden

Meßmikroskope (Q_1 und Q_2) wurde die photographische Platte nun so aufgelegt, daß die im allgemeinen senkrecht aufeinanderstehenden Asymptoten der auszumessenden Kurve in die beiden Verschiebungsrichtungen (V_1 und V_2) des Meßapparates fielen. Die Richtung der einen Asymptote war mir mit großer Genauigkeit vorgelegt in der Richtung der Absorptionslinie, und die der anderen Asymptote hatte die Richtung des dem Anomaliegebiet fernen Spektrums, das bei der geringen Dispersion der Dämpfe außerhalb ihrer Anomaliegebiete keine merkliche Ablenkung erfährt. Sind die Apparate in der Anordnung der gekreuzten Prismen genau justiert, stehen insbesondere die beiden Spalten genau senkrecht zueinander und ist der zweite Spalt genau senkrecht zur Dispersionsrichtung des zweiten Prismas gerichtet, so entsprechen die beiden Asymptoten-

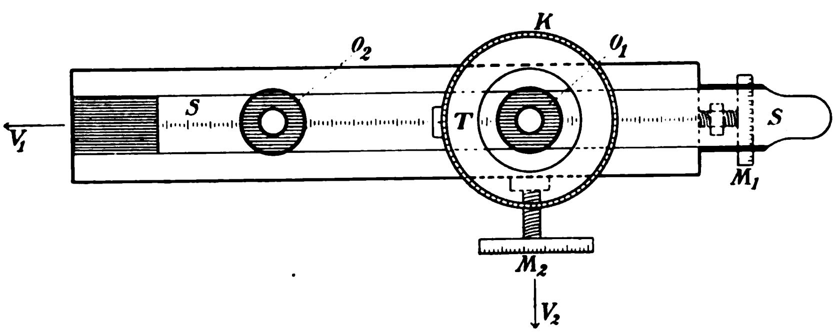


Fig. 8.

richtungen den Dispersionsrichtungen der beiden gekreuzten Prismen, wobei die in jedem Falle maßgebende Dispersionsrichtung des nach allen Richtungen dispersionsfähigen Dampfbogens senkrecht zur Richtung des ersten Spaltes liegt; es stehen ferner die beiden Asymptoten genau senkrecht aufeinander. Letzteres ist aber nicht ganz der Fall, wenn der zweite Spalt nicht genau im Hauptschnitt des zweiten Prismas liegt. Lagen derartige geringe Justierungsfehler vor, so konnte aus der Zeichnung sowohl wie direkt durch Drehung des Meßtisches der kleine Winkel mit praktischer Annäherung bestimmt werden, um den der Asymptotenwinkel von 90^0 abwich. Mit dessen Hilfe ließen sich die gemessenen Koordinaten umrechnen in bezug auf die Asymptoten als Koordinatenachsen. Die auf diese bezogenen Koordinaten wurden allen meinen folgenden Rechnungen zugrunde gelegt; dabei ist stets als Y-Richtung die der Absorptionslinie, als x-Richtung die des unabgelenkten Spektrums angenommen.

Wenn möglich, habe ich stets beide Ränder des Spektralbandes ausgemessen im Interesse höherer Genauigkeit. Ich erhielt so zu jedem x zwei Y-Werte, und das Mittel aus beiden stellte die Ordinate der Mittellinie des Spektralbandes an der betreffenden Stelle x dar; nur diese Ordinate allein wurde berücksichtigt.

An den Trommeln der Mikrometerschrauben des Meßapparates waren $^1/_{1000}$ bzw. $^2/_{1000}$ mm ohne weiteres abzulesen und $^1/_{10000}$ mm zu schätzen. Diese Ablesungsgenauigkeit war mehr als hinreichend. Denn auch bei den schärfsten Aufnahmen an den für die Messung günstigsten Stellen war die Einstellungsgenauigkeit eines Kurvenpunktes nicht größer als 5 μ, meist war sie noch geringer, namentlich bei weniger scharfen Aufnahmen und an Stellen, wo einer minimalen Verschiebung in der einen Koordinatenrichtung eine große Änderung der anderen Koordinate entsprach; es war dies der Fall vor allem in der Nähe der Absorptionslinie, wo zudem die asymptotisch sich anlegenden Kurvenenden immer lichtschwächer wurden und schon darum weniger gut meßbar waren. Es konnte für derartige Punkte die Differenz mehrerer Einstellungen 0,02 bis 0,03 mm betragen. Der Einstellungsfehler nimmt also zu mit der Annäherung an die Absorptionslinie. Ein weiterer Fehler war bei meinen Messungen noch gegeben in der Ungenauigkeit der Bestimmung der Wellenlängen aus den gemessenen Abszissen x. Bei vorliegenden Normalspektren wurde der Proportionalitätsfaktor (α) zwischen dem x und den entsprechenden Wellenlängen λ aus dem Abstand $x_1 - x_2$ zweier bekannter Wellenlängen λ_1 und λ_2 berechnet nach der Gleichung:

$$(x_1 - x_2) = \alpha(\lambda_1 - \lambda_2).$$

Bei prismatischen Spektren geschah die Bestimmung der λ nach der Formel:

$$\lambda - A = \frac{C}{x - B},$$

nachdem die drei Konstanten A, C und B dieser Formel aus drei bekannten Wertepaaren (λ_i, x_i) ermittelt worden waren. Die so gefundenen Wellenlängen mußten natürlich in demselben Maße ungenau sein, wie es die Messung der Abstände x der Linien war, die mir die Konstanten der Beziehung zwischen den x und den λ lieferten. Rechnet man hierzu noch die kleineren Ungenauigkeiten, die in gewissen Vernachlässigungen meinen späteren Rechnungen unterlaufen, so kann man schätzungsweise sagen, daß in den künftigen Angaben Abweichungen von 0,01 mm, an gewissen Stellen von 0,02—0,03 mm, noch innerhalb der Genauigkeitsgrenzen meiner Bestimmungen liegen.

Dieser Fehler ist an sich nicht erheblich; es soll aber damit nicht gesagt sein, daß er sich nicht noch mehr herabmindern ließe, wenn man von vornherein die photographischen Aufnahmen mit Rücksicht auf spätere Messungen dieser Art herstellt. Man kann durch möglichst scharfe und vergrößerte Aufnahmen auf Platten mit sehr feinem Korn den vor allem in Betracht kommenden Einstellungsfehler auf ein sehr geringes Maß reduzieren und ferner durch Mitphotographieren mehrerer besonders scharfer Spektrallinien in der Nähe der Anomaliegebiete die Wellenlängenbestimmung sehr genau machen. Ferner lassen sich bei der Bestimmung der Asymptotenrichtungen dadurch Fehler vermeiden, daß man besonders auf eine genaue Justierung der Apparate achtet und zudem noch die Richtung der einen Asymptote besonders kenntlich macht, indem man nach Wegnahme der dispergierten Dampfschicht aus dem Strahlengang einen schmalen Streifen des unabgelenkten Spektrums noch über die bereits vorgenommene Aufnahme der Anomaliekurven photographiert. Führt man endlich auf Grund solcher genauen Messungen auch die Rechnungen mit entsprechender Genauigkeit durch, so wird man erkennen, daß sich der Fehler der ganzen in diesem Abschnitt gegebenen Untersuchungen auf ein Maß herabsetzen läßt, das von vornherein keineswegs den Versuch zu quantitativen Bestimmungen dieser Art illusorisch macht.

β) Rechnungen.

Um nun die Anomaliekurven durch eine mathematische Formel auszudrücken, mußte ich ausgehen von einer Gleichung von einem gewissen Grundtypus. Ich schloß mich da zunächst dem Vorgang von Becquerel an,[1]) der für die von ihm photographierten Anomaliekurven längs der D-Linien des Na-Dampfes eine Formel aufgestellt hat, deren Genauigkeit allerdings, wie mir scheint, wenig zureichend ist. Nach Becquerel sind die in der Nähe der D-Linien erscheinenden anomalen Ausbiegungskurven das Resultat der Superposition zweier Wirkungen, die herrühren von D_1 und von D_2. Sie lassen sich darstellen durch die Formel:

$$y = \frac{k_1}{x_1} + \frac{k_2}{x - a},$$

wenn die x von einer der D-Linien aus gerechnet werden. Dabei ist a der Abstand der beiden D-Linien und k_1 und k_2 sind Konstante, die der Einwirkung der D_1- bzw. D_2-Linie entsprechen.

1) Compt. rend. **128.** 145 ff. 1899.

Diese Formel legte ich zunächst den von mir in der Nähe der D-Linien photographierten Anomaliekurven als mathematischen Ausdruck zugrunde.

Ich habe so gefunden (siehe Dissert.), daß beiderseits bis auf eine Nähe von 20—10 Å an die D_1- bzw. D_2-Linie diese Formel die Anomaliekurve bei den D-Linien des Natriums relativ gut darstellt. In größerer Nähe aber werden die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung recht beträchtlich, so daß man ihre Ursache nicht mehr in der Messungsungenauigkeit suchen darf; in unmittelbarer Nachbarschaft der Absorptionslinien gilt also diese einfache Formel nicht mehr.

Für nur eine Absorptionslinie ist die Becquerelsche Formel

$$y = \frac{k}{x}$$

oder

$$y - y_0 = \frac{k}{x - x_0},$$

wenn man den Koordinatenanfang in den Punkt $x_0\, y_0$ verlegt. Wie man leicht einsieht, läßt sich nun diese Formel in enge Beziehung setzen zur vereinfachten Hartmannschen Dispersionsformel:

$$n - n_0 = \frac{c}{\lambda - \lambda_0},$$

wenn man nämlich die Annahme macht, daß zwischen der Differenz zweier Ordinaten $(y - y_0)$ und der der zugehörigen Brechungsexponenten des Na-Dampfes die einfache Beziehung der Proportionalität besteht:

$$y - y_0 = (n - n_0)\, a.$$

Diese Voraussetzung entspricht, wenn nicht streng, so doch wohl in erster Annäherung den Tatsachen.

Auf dieser Grundvoraussetzung basieren alle meine folgenden Überlegungen, und deren Resultate sind theoretisch richtig mit der Annäherung, mit der diese Voraussetzung erfüllt ist. Ich werde in einer späteren allgemeinen Kritik diese Frage weiter erörtern.

Es liegt nun nahe, zur Auffindung einer besseren Gleichung für meine Anomaliekurven auszugehen von einer Dispersionsformel, die auch im Anomaliegebiet Anspruch auf Geltung erhebt und nach den bisherigen Untersuchungen, namentlich denen von Paschen[1]) und von Wood[2]) sich dort gut bewährt hat. Es ist dies die Dispersionsformel der elektromagnetischen Lichttheorie

1) Wied. Ann. **53.** 812. 1894.
2) Phys. Ztschr. **5.** 753. 1904.

(1) $$n^2 - k^2 - m^2 = \sum \frac{D_m(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g_m^2 \lambda^2}$$

(2) $$2nk = \sum \frac{D_m \cdot g_m \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g_m^2 \lambda^2}.$$

Darin sind m, D_m, λ_m und g_m Konstante, und der Brechungsexponent n und der Absorptionsindex k sind variabel mit der Wellenlänge λ. Speziell sind k und die Dämpfungskonstante g_m Größen, die den Einfluß der Absorption ausdrücken und daher nur im Absorptionsgebiet selbst Bedeutung gewinnen, außerhalb desselben aber zu vernachlässigen sind. Bei den Absorptionslinien der Metalldämpfe ist nun das Absorptionsgebiet sehr schmal, k hat bloß im Absorptionszentrum und dessen unmittelbarster Nähe einen sehr großen Wert und nimmt sehr rasch von da nach außen zu ab. Es ist bei den hier in Frage kommenden Aufnahmen so gut wie ausgeschlossen, daß in der Entfernung, bis zu welcher ich Messungen an die Absorptionslinie heran vornehmen konnte, der Absorptionsindex noch eine Größe von irgendwelcher Bedeutung besitzt; ich werde vielmehr das Quadrat dieser Größe, das als Summand in der Formel auftritt gegenüber $n^2 - m^2$ sicher vernachlässigen können, so daß die Formel die einfachere Gestalt annimmt

(1′) $$n^2 - m^2 = \sum \frac{D_m(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g_m^2 \lambda^2}.$$

Mit k wird nun auch g_m^2 sehr klein nach (2); da aber g_m^2 als Faktor vorkommt, so kann doch noch diese Größe einen bemerkenswerten Einfluß auf das Resultat ausüben, wenn bereits k nicht mehr in Betracht kommt. Die Formel (1′) wird jedenfalls mit großer Genauigkeit die Dispersionskurve von Metalldämpfen bis in unmittelbare Nähe der Eigenschwingungen λ_m wiedergeben; der Verlauf dieser Kurve ist stetig auch an der Stelle jeder Eigenschwingung selbst. Für sehr genaue Untersuchungen wird daher diese Formel (1′) ausreichen und zu empfehlen sein.

Ich glaube aber, bei der Genauigkeit meiner Untersuchungen auch die für die Absorptionslinien der Metalldämpfe ja besonders kleine Dämpfungskonstante g_m vernachlässigen zu können, so daß sich die einfache Dispersionsformel

(1″) $$n^2 - m^2 = \sum \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

ergibt.

Ich gehe also von dieser Dispersionsformel aus und gelange unter der Voraussetzung ihrer Gültigkeit in bezug auf Metalldämpfe zu einer mathematischen Darstellung der Anomaliekurven, wenn

ich für die Variablen n und λ die von mir gemessenen Koordinaten y und x in diese Gleichung einführe gemäß der Beziehung, die zwischen diesen Größen besteht. Dabei bedeutet m den Brechungsexponenten für $\lambda = \infty$, und λ_m ist die Wellenlänge der Absorptionslinie. Es ist ferner zu beachten, daß n und λ in dieser Formel bezogen sind auf das Vakuum. Die Genauigkeit meiner Untersuchungen verlangt aber nicht, einen Unterschied zwischen Äther und atmosphärischer Luft zu machen, auf welche sich meine Beobachtungen beziehen. Bei genaueren Untersuchungen ist eine Zurückführung dieser Größen auf Äther geboten, vor allem dann, wenn man auch die geringe Dispersion der Metalldämpfe außerhalb ihrer Anomaliegebiete mit in den Kreis der Betrachtungen zieht. Eine derartige Reduktion ist offenbar immer möglich.

Es lassen sich nun auf Grund dieser Beobachtungen schon ohne weiteres die Wellenlängen aus den Abszissen x ermitteln in einer Weise, wie ich sie oben bereits angedeutet habe. Ich kann also die Variabele λ beibehalten.

Als Beziehung zwischen den n und y setze ich, wie ich ebenfalls schon ausführte, die Proportionalität

$$a\,(n_1 - n_2) = y_1 - y_2$$

voraus[1]), wobei die Größen gleicher Indizes einander zuzuordnen sind und a eine Konstante ist. Es sei nun $y = y_0$ die Gleichung der Asymptote an die Anomaliekurve in Richtung des unabgelenkten Spektrums, bezogen auf die von mir gewählten Kordinatenachsen, die den beiden Asymptoten parallel laufen. Dann entspricht, wie man ohne weiteres sieht, der Ordinate y_0 der Brechungsexponent für $x = \lambda = \infty$, d. h. die Größe m. Es ist daher, wenn wir der laufenden Ordinate y den Brechungsexponenten n zuordnen:

$$a\,(n - m) = y - y_0,$$

und daraus ergibt sich:

$$n^2 - m^2 = \frac{y^2 + 2\,(a\,m - y_0)\,y + (a\,m - y_0)^2 - a^2\,m^2}{a^2}$$

oder, wenn wir einführen:

$$b = a\,m - y_0$$
$$c = (a\,m - y_0)^2 - a^2\,m^2 = b^2 - a^2\,m^2$$

$$n^2 - m^2 = \frac{y^2 + 2\,b\,y + c}{a^2}.$$

1) Nähere Begründung und Kritik siehe später p. 410 f.

In dem Falle, wo sich der Wert von y_0 mit Sicherheit aus der Zeichnung der Kurve entnehmen läßt, wird man schreiben:

$$a(n - m) = y - y_0 = y',$$

und man erhält dann:

$$n^2 - m^2 = \frac{y'^2 + 2amy'}{a^2}.$$

Es ergibt sich so für meine Anomaliekurven die Formel:

$$\frac{y^2 + 2by + c}{a^2} = \sum_m \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

oder

I. $$y^2 + 2by + c = \sum_m \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

bzw., wenn y_0 bekannt ist:

II. $$y'^2 + 2amy' = \sum_m \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Formel I hat den Vorzug, daß sie den Fehler, der einer ungenauen Bestimmung der Asymptotenordinate y_0 anhaften kann, ausschaltet. Ich habe sie daher meinen Rechnungen zugrunde gelegt und die darin auftretenden Konstanten b, c und $a^2 D_m$ aus bekannten Wertepaaren $(x_i\, y_i)$ ermittelt. Die Kenntnis der Größen c und b liefert dann in jedem Falle die Werte von am und y_0; es ist zunächst:

$$am = \pm\sqrt{b^2 - c}$$

und

$$y_0 = am - b = \pm\sqrt{b_2 - c} - b.$$

In den Formeln I und II bedarf noch das Vorzeichen der Ordinaten y einer besonderen Diskussion. Diesbezüglich steht von vornherein nur fest, daß die Ordination $y' = y - y_0$ zu beiden Seiten der Eigenschwingung λ_m entgegengesetzte Vorzeichen haben, auf welcher Seite aber y' positiv ist, ob für $\lambda > \lambda_m$ oder für $\lambda < \lambda_m$, darüber ist gar nichts ausgesagt. Denn vorausgesetzt, daß der verwandte inhomogene Metalldampf hinsichtlich seiner Dispersionswirkung gleichkommt einem Prisma von bestimmtem brechenden Winkel, bestimmter brechender Kante und bestimmter optischer Dichte der Substanz, so läßt sich meinen Beobachtungen nur die Richtung der brechenden Kante im Raume entnehmen; der äquivalente Prismenwinkel bleibt völlig unbekannt, und auch über die optische Dichte relativ zur umgebenden Luft (d. h. auch, wie wir ja annehmen wollen, relativ zu Äther) läßt sich zunächst keine strenge Festlegung treffen. Dabei soll als Maß der optischen Dichte einer

Substanz die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in ihr gelten, und je nachdem sich das Licht in einem Medium schneller oder langsamer ausbreitet als in einem anderen Medium, ist seine optische Dichte als kleiner oder größer zu bezeichnen. Ist die Substanz eines Prismas optisch dichter als das umgebende Medium, so ist offenbar seine Dispersionsrichtung entgegengesetzt der Richtung, in der ein gleichorientiertes Prisma aus optisch dünnerem Material die Farbenzerstreuung vornimmt; beim optisch dichteren Prisma ist die Farbenfolge rot ⟶ blau senkrecht zur brechenden Kante von dieser weg, beim optisch dünneren jedoch dieser zu gerichtet. Erst wenn die optische Dichte des äquivalenten Prismas bekannt ist, so ist es auch das Vorzeichen von $n_1 - n_2$, d. h. der Differenz der Brechungsexponenten zweier bekannter Wellenlängen λ_1 und λ_2, und damit wäre dann auch das Vorzeichen des Verhältnisses $\frac{y_1 - y_2}{a} = n_1 - n_2$ eindeutig festgelegt.

Auf das Vorzeichen dieses Verhältnisses allein kommt es offenbar an. Man erkennt aber sofort, daß selbst in dem Falle, wo dieses durch die Beobachtung von vornherein in bestimmter Weise vorgelegt ist, man doch noch für die Rechnung das Vorzeichen einer der beiden ins Verhältnis gesetzten Größen willkürlich wählen kann, nur daß dann das der anderen Größe ein ganz bestimmtes wird. In dem Falle nun, wo das Vorzeichen von $\frac{y - y_0}{a}$ nicht bekannt ist, muß ich es eben von vornherein als unbekannt in die Rechnung einführen und es erst aus dieser mitbestimmen lassen. Das darf aber zweifellos dadurch geschehen, daß ich zwar das Vorzeichen der Ordinaten $y' = y - y_0$ in ganz bestimmter, hinsichtlich der Wahl aber völlig willkürlicher Weise festsetze, den Proportionalitätsfaktor a aber als Unbekannte behandle, deren Zahlengröße sowohl wie Vorzeichen erst durch Rechnung aus den Beobachtungen zu ermitteln ist.

Diese Bestimmung ist nun in eindeutiger Weise möglich und damit auch die Festlegung des Vorzeichens von $\frac{y - y_0}{a}$. Die strittige Frage nach der optischen Dichte läßt sich so durch die Rechnung entscheiden, und ich habe es daher gar nicht nötig, diesbezüglich bestimmte Annahmen von vornherein zu machen, so nahe sie vielleicht auch zu liegen scheinen. Aus ganz bestimmten Gründen, die aus dem Folgenden einzusehen sind, setze ich daher das Verhältnis $\frac{y - y_0}{a}$ als völlig unbekannt in die Rechnung ein, wozu ich jeden-

falls berechtigt bin, und wodurch zudem die Aufgabe in keiner Weise erschwert wird. Ich nehme durchgehends $y' = y - y_0$ als positiv an für Wellenlängen λ, die größer sind als λ_m. Auf der anderen Seite von λ_m, wo $\lambda < \lambda_m$ ist, mußte ich dann dem y' das negative Vorzeichen geben. Man kann dann in der Formel:

$$y^2 + 2by + c = \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m{}^2}$$

die linear auftretenden Konstanten b, c und $a^2 D_m$ in völlig eindeutiger Weise berechnen. Da nun aber, wie wir sahen

$$am = \pm \sqrt{b^2 - c}$$

$$y_0 = \pm \sqrt{b^2 - c} - b$$

sind, so sind beide Konstanten am und y_0 zunächst nicht eindeutig bestimmt. Es läßt sich aber der Wert für y_0, d. h. für die Ordinate der Asymptote, mit großer Annäherung aus der Kurve ersehen, und danach läßt sich beurteilen, welches Vorzeichen der Wurzel $\sqrt{b^2 - c} = am$ in jedem Falle Gültigkeit besitzt. Nehmen wir von vornherein y_0 als durch die Kurve gegeben an, so ergibt sich ja auch nach Formel II

$$y'^2 + 2amy' = \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m{}^2}$$

der Wert von am direkt und völlig eindeutig. Man kann sich auch leicht davon überzeugen, daß a und D_m bei der von mir getroffenen Wahl des Vorzeichens für y' gleiche Vorzeichen haben müssen, daß also auch am und $a^2 D_m$ mit gleichen Vorzeichen auftreten, da m und a^2 beide positiv sind. $a^2 D_m$ ergibt sich aber völlig eindeutig und daher auch am, also auch a und $\frac{y'}{a}$.

Ich habe in diesen Betrachtungen stillschweigend die Möglichkeit zugelassen, daß a und D_m beide Vorzeichen annehmen können, daß mit anderen Worten die Metalldämpfe im elektrischen Bogen im Falle negativer Konstanten nicht nur optisch dünner wie Luft, sondern auch optisch dünner wie Äther sein können, indem ich ja hinsichtlich der optischen Konstanten, bezogen auf Luft oder aufs Vakuum, keinen Unterschied gemacht habe. Ich begehe damit jedenfalls für die Rechnung keinen Fehler; ich vermeide vielmehr, der Allgemeinheit der vorliegenden mathematischen Untersuchungen Beschränkungen aufzuerlegen, die von vornherein keine Notwendigkeit gebietet. Existiert tatsächlich nur eine einzige Möglichkeit, so muß das durch die Rechnung auf Grund der speziellen Beobachtungen bestätigt werden. Eine Diskussion dieser Frage soll daher

erst im speziellen Teil dieser Ausführungen erfolgen schon deswegen, um den weiteren Gang der allgemeinen Betrachtungen nicht zu sehr zu unterbrechen.

γ) Bestimmung absoluter Brechungsexponenten der Metalldämpfe im Anomaliegebiet.

Es wurde oben die Gleichung der Anomaliekurven

$$y^2 + 2by + c = \sum \frac{a^2 D}{\lambda^2 - \lambda m^2}$$

abgeleitet aus der Dispersionsformel des betreffenden Metalldampfes

$$n^2 - m^2 = \sum \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

unter der Annahme, daß

$$a(n - m) = y - y_0 = y'$$

gesetzt werden könne. Die Berechtigung dieser Annahme ist zunächst zweifelhaft, ebenso wie die Anwendbarkeit der Dispersionsformel auf experimentelle Tatsachen vielleicht noch nicht die befriedigende empirische Sicherheit besitzt. Meines Wissens hat bisher nur Wood die Geltung dieser Formel auch für Metalldämpfe experimentell geprüft und allerdings gefunden, daß sie die Beobachtungen mit sehr guter Annäherung darstellt. Für nicht gasförmige Stoffe ist wohl bereits durch die bisherigen Untersuchungen eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erwiesen worden, und da die Theorie bezüglich der Gase keinen Unterschied macht, so darf man wohl aus diesem Resulate in Verbindung mit dem von Wood erhaltenen den Schluß ziehen, daß auch für Gase diese Formel mit großer Wahrscheinlichkeit strenge Gültigkeit besitzt. Setzen wir diese als sicher voraus, so läßt sich in jedem Falle, wo die daraus abgeleitete Formel in y gut übereinstimmt mit den gemachten Beobachtungen, folgern, daß auch die der ganzen Ableitung zugrunde liegende Annahme

$$a(n - m) = y - y_0$$

mit gleicher Annäherung richtig ist.

In diesem Falle würden wir nach dieser Formel aus den durch Messung gefundenen Ordinaten y' die zugehörigen n berechnen können, sobald a und m bekannt wären. Rechnerisch ist nun, wie wir sahen, nur das Produkt am gegeben; es muß daher einer der Faktoren durch weitere experimentelle Daten ausgedrückt werden. Das ist offenbar möglich, sobald es gelingt, einen einzigen absoluten

Brechungsexponenten n des betreffenden Dampfes für ein bestimmtes λ_1, d. h. auch y', zu finden; denn dann ist

$$a(n_1 - m) = y_1',$$

also

$$a = \frac{y_1' + (a\,m)}{n_1}$$

und

$$m \doteq \frac{(a \cdot m)}{a} = \frac{(a\,m) \cdot n_1}{y_1' + (a \cdot m)}.$$

Solange wir nun den äquivalenten Prismenwinkel der inhomogenen Dämpfe im Bogen nicht kennen, ist es ausgeschlossen, durch die prismatische Methode einen solchen Wert n_1 zu bestimmen. Es ist aber die Möglichkeit einer Bestimmung nach der Interferenzmethode vielleicht in der Tatsache vorauszusehen, daß in der Mitte des Bogens bei vertikalem ersten Spalt überhaupt keine Dispersion des Lichtes eintritt. Man kann sich daher vorstellen, daß an dieser Stelle die inhomogenen Dampfschichten optisch gleichkommen einer zwischen parallelen Fenstern eingeschlossenen homogenen Dampfmasse, ebenso wie wir seitlich davon sie als äquivalent einer analogen Masse betrachten, die von schrägen Fenstern begrenzt ist. Fraglich ist allerdings, ob in beiden Fällen die äquivalente homogene Dampfmasse als gleich beschaffen betrachtet werden kann, was vielleicht innerhalb eines gewissen Bereiches der Bogenmitte zulässig ist, so daß sich in diesem nach dieser Vorstellung nur der äquivalente Prismenwinkel ändern würde.

Gelingt es also, auf diese Weise experimentell einen einzigen absoluten Brechungsexponenten zu bestimmen, so würde man in der oben angegebenen Weise das Produkt $a\,m$ berechnen für die Anomaliekurve, welche durch die Dispersion des Lichtes in einem der Bogenmitte möglichst benachbarten Teil entsteht; dort dürfte auch der äquivalente brechende Prismenwinkel so klein sein, daß die Beziehung $a(n - m) = y - y_0$ streng gültig ist (siehe unten). Durch Kombination beider Resultate sind dann, wie erwähnt, die bestimmten y' und damit auch bestimmten, λ entsprechenden absoluten Brechungsexponenten n dieser Dämpfe zu ermitteln. So läßt sich auch feststellen, ob und in welchem Bereiche des Bogens die so gefundenen Brechungsexponenten gleich bleiben, und darin liegt direkt eine Kontrolle dafür, inwieweit die äquivalente homogene Dampfmasse innerhalb eines gewissen Bogenbereiches konstant bleibt und die sichtbare Änderung der Anomaliekurven in ihm nur auf die Änderung des äquivalenten Prismenwinkels zurückzuführen ist.

Eine derartige, bis zum gewissen Grade exakte Bestimmung von absoluten Brechungsexponenten, die sich eng anschließen würde an die Woodsche Bestimmungsweise, habe ich nun nicht vorgenommen. Man kann sich die Bestimmung dadurch erleichtern, daß man $m = 1$ setzt, daß man also, mit anderen Worten, den absoluten Brechungsexponenten für $\lambda = \infty$ als bekannt annimmt. Nach allen bisherigen Untersuchungen kommt der Brechungsexponent der Gase außerhalb ihrer Anomaliegebiete in der Umgebung ihrer Eigenschwingungen dem Werte 1 so nahe, daß, in Anbetracht der hier an die Genauigkeit zu stellenden Anforderungen, die Abweichung des m von 1 sicher zu vernachlässigen ist. Es hat Wood für Natriumdampf im Vakuum bei 644° gefunden: $m = 1{,}0000275$. Setzen wir also $m = 1$, so ist $a\,m = a$, und die Beziehung

$$a(n - 1) = y - y_0 = y'$$

liefert dann für jedes y' den zugehörigen Wert von n. Es läßt sich dann die Dispersionsformel, d. h. die Abhängigkeit der n von λ direkt hinschreiben; es ist

$$n^2 - 1 = \sum \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

wobei der Wert von D_m gegeben ist durch die Kenntnis von a und $a^2 D_m$, welche die Rechnung vermittelt.

Auf diese Weise wurden die im folgenden angegebenen Brechungsexponenten gewonnen. Sie sind richtig mit der Annäherung, mit der die Grundvoraussetzungen der im vorausgehenden dargelegten Methode zutreffen. Sonst haften ihnen nur noch die Fehler der Beobachtungen an, die, wie erwähnt, sich stark herabsetzen lassen in ihrer Größe und jedenfalls kein Hindernis sind, den vorgeschlagenen Weg zu gehen. Diese Grundvoraussetzungen, um es noch einmal zusammenfassend zu wiederholen, sind: 1. Die inhomogenen Metalldämpfe verhalten sich hinsichtlich ihrer dispergierenden Wirkung wie homogene Dampfprismen, deren Dispersion sich in einiger Entfernung von deren Absorptionszentrum darstellen läßt durch die Dispersionsformel

$$n^2 - m^2 = \sum \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

2. Es besteht zwischen den gemessenen Ordinaten y' und den absoluten Brechungsexponenten n die Beziehung

$$a(n - m) = y',$$

und 3. es kann für Metalldämpfe speziell $m = 1$ gesetzt werden. Eine Kritik der vorgetragenen Methode muß anknüpfen an die Erwägung

ob und inwieweit diese Voraussetzungen in der Theorie und Erfahrung Bestätigung finden. Sie lassen sich zum Teil experimentell prüfen und sind bereits auch zum Teil durch die Erfahrung erwiesen, wenn auch nicht gerade für Dämpfe im elektrischen Bogen. Theoretisch ist speziell die Annahme, daß $a(n - m) = y'$ ist, bei kleinem äquivalenten Prismenwinkel richtig mit derselben Strenge, mit der man für Sinus und Tangens kleiner Winkel deren Bogen setzen darf. Denn in diesem Falle ist die Differenz der Ablenkungswinkel δ_1 und δ_2 zweier Strahlen von den Brechungsexponenten n_1 und n_2:

$$\delta_1 - \delta_2 = \varphi(n_1 - n_2),$$

wo φ der brechende Winkel des Prismas ist. Da man nun die Differenz der diesen Ablenkungswinkeln entsprechenden Ordinaten y_1 und y_2 auf Grund meiner Messungen sicher einfach proportional $\delta_1 - \delta_2$ setzen kann (streng ist, $c(\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_2) = y_1 - y_2$): so ist

$$y_1 - y_2 = c(\delta_1 - \delta_2) = c \cdot \varphi(n_1 - n_2)$$

also

$$y_1 - y_2 = a(n_1 - n_2).$$

Dabei ist c eine Konstante, die sich aus den Konstanten der optischen Anordnung ermitteln läßt. Bei größeren brechenden Prismenwinkeln erhält man einen so komplizierten Ausdruck für die Abhängigkeit der Ablenkung $\delta_1 - \delta_2$ von n und φ, daß sich im allgemeinen der Grad der Gültigkeit obiger Proportionalitätsbeziehung theoretisch nicht übersehen läßt; vielleicht ließe sich experimentell eine Übersicht gewinnen. Man kann sich auch dadurch größerer Bedenken gegen die Verwendung der ganzen Methode entheben, daß man bei den experimentellen Bestimmungen nur die Dispersion solcher Bogenteile berücksichtigt, für die voraussichtlich der äquivalente Prismenwinkel sehr klein ist, allerdings dann unter Umständen zum Nachteil der Größe der Anomalien und damit der späteren Messungen. Solche Bogenteile dürften wohl nach meinen Erfahrungen die der Bogenmitte unmittelbar benachbarten Dampfschichten sein.

Endlich ist ja schon erwähnt, daß der Grad der Übereinstimmung der Formel

$$y^2 + 2by + c = \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

mit den Beobachtungen ein gewisses Kriterium für die Gültigkeit der Beziehung

$$a(n - m) = y' \ ^{1)}$$

1) Auch Wood setzt die Proportionalität bei seinen Bestimmungen absoluter Brechungsexponenten voraus.

ist, wie dies überhaupt als eine Generalprobe angesehen werden kann auf die Richtigkeit der ganzen Methode. Diese anzustellen wird Sache der speziellen Ausführung sein.

δ) Spezielle Anwendung und Erklärung der Tabellen.

In den beigegebenen Tabellen soll eine kurze Übersicht gegeben werden über die Resultate, zu denen die Anwendung der bisherigen allgemeinen Betrachtungen auf spezielle Fälle führt. Es wurde den Rechnungen die allgemeine Formel

$$y^2 + 2by + c = \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

zugrunde gelegt, und je nachdem es sich um eine einzige oder um zwei Eigenschwingungen handelt, ergeben sich die Formeln:

$$y^2 + 2by + c = \frac{a^2 D}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

bzw.

$$y^2 + 2by + c = \frac{a^2 D_1}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{a^2 D_2}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}.$$

Die Konstanten dieser Formeln b, c und $a^2 D_m$ wurden im allgemeinen aus der zu ihrer Bestimmung gerade notwendigen Anzahl von Kurvenpunkten berechnet, also aus drei oder vier Wertepaaren (y, λ). Dabei wurden solche Kurvenpunkte gewählt, deren Koordinaten auf Grund der Zeichnung als besonders gut gemessen betrachtet werden konnten. Man kann die Größen der Konstanten vielleicht noch mit besserer Annäherung an gewisse Mittelwerte festlegen, wenn man unter Zuhilfenahme einer größeren Anzahl von Kurvenpunkten die Rechnung nach einem Näherungsverfahren durchführt. Soweit ich dahingehende Versuche anstellte, hat sich gezeigt, daß die erzielte Verbesserung die Mühe der Rechnung nicht lohnt, wenigstens nicht in den vorliegenden Fällen.

Die unter x und $y_{\text{beob.}}$ angegebenen Zahlen sind die gemessenen Koordinaten einer Anzahl von Kurvenpunkten, die geeignet gewählt sind aus allen Abschnitten der Kurve; ihnen entsprechen die unter λ angeführten Wellenlängen. Zum Vergleich sind neben den $y_{\text{beob.}}$ die aus der gefundenen Kurvenformel für dasselbe λ berechneten Ordinaten unter $y_{\text{ber.}}$ angegeben, und in der nächsten Spalte stehen die Größen der Abweichungen beider Ordinaten $y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$ Zur Berechnung der $y_{\text{ber.}}$ bildet man den Ausdruck:

$$y = -b + \sqrt{(b^2 - c) + \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}}.$$

Dabei ist zu beachten, daß das Vorzeichen vor der Wurzel so zu wählen ist, daß $y = y_0$ wird für $\lambda = \infty$.

Nun ist für $\lambda = \infty$

$$y = y_0 = -b + \sqrt{b^2 - c};$$

da ferner

$$b = (a\,m - y_0)$$

und

$$\sqrt{b^2 - c} = a\,m$$

sind, so muß das Vorzeichen vor der Wurzel immer entgegengesetzt sein dem vor b.

Die $n_{\text{beob.}}$ der Tabellen sind aus den entsprechenden $y_{\text{beob.}}$ erhalten worden gemäß der Beziehung:

$$n_{\text{beob.}} = 1 + \frac{y_{\text{beob.}} - y_0}{a} \quad \text{für } m = 1.$$

Allgemein würden sich die n auch direkt ermitteln lassen nach der Formel:

$$n^2 - 1 = \sum \frac{D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

In den Tabellen habe ich für Kurvenpunkte, für welche die Formel schlechte Übereinstimmung der $y_{\text{ber.}}$ mit den $y_{\text{beob.}}$ liefert, keine n angegeben.

Als Einheit für alle Längengrößen habe ich bei der Rechnung $1\,\mu = 0{,}001$ mm gewählt; in den Tabellen sind die Wellenlängen λ in $\mu\mu$ und die x und y in $^1/_{100}$ mm angegeben, weil die Koordinaten im allgemeinen nur bis auf diese Dezimale genau gemessen sind.

Man erkennt aus den Tabellen, daß die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung in allen Fällen größer werden, je näher sich der Kurvenpunkt an der Absorptionslinie λ_m befindet. Es liegt das daran, daß mit Annäherung an λ_m auch die Messungen ungenauer werden; auch mögen hier schon die Fehler sich geltend machen, welche die Vernachlässigung der Absorptionsgrößen k und y zur Folge hat. Überhaupt lassen sich größere Abweichungen meist erklären durch größere Messungsfehler gerade an den betreffenden Stellen oder durch die Unmöglichkeit einer genauen Messung der ganzen Aufnahme überhaupt. Man wird so finden, daß bei den Aufnahmen im Rot der nach dem infraroten Ende des Spektrums zu gelegene Kurvenast nicht so gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung aufweist wie der andere, daß ferner bei zwei Eigenschwingungen die Abweichungen in der Nähe

der kurzwelligen Komponente geringer sind als in der Nähe der langwelligeren. Auf Grund der Messungen ist das von vornherein zu erwarten. Denn diese werden, je weiter wir nach dem Rot fortschreiten, ungenauer, weil infolge der abnehmenden Plattenempfindlichkeit die Kurvenaufnahmen undeutlicher werden; andererseits sind die Ausbiegungen des Spektrums längs der kurzwelligen Komponente stets stärker, und die Kurven sind daher mit um so größerer Genauigkeit auszumessen.

Bei guten Aufnahmen bewegen sich die Größen der Abweichungen vollkommen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen an den einzelnen Stellen. Es ist bemerkenswert, daß auch bei im allgemeinen undeutlichen Aufnahmen gerade die Kurventeile eine gute Übereinstimmung ergeben, welche man, wie sich auf Grund der nachträglichen Zeichnung beurteilen läßt, als relativ gut gemessen betrachten kann; dies ist der Fall, obwohl von diesen Kurvenästen bei der Berechnung der Konstanten keineswegs mehr Punkte berücksichtigt wurden als von den anderen Teilen. Man erhält auch meist sehr gute Werte für die Asymptotenordinate y_0, die denen äußerst nahekommen, welche man der Zeichnung von vornherein zu entnehmen vermag. Bei schlechten Werten von y_0 stimmt gewöhnlich auch die ganze Rechnung wenig mit der Beobachtung überein.

Man kann so wohl behaupten, daß die Tabellen die Bestätigung dafür bieten, daß die Anomaliekurven der betreffenden Elemente im allgemeinen mit guter Annäherung durch die Formel:

$$y^2 + 2by + c = \sum \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

dargestellt werden, und die Zahl der Fälle genügt vielleicht zur Rechtfertigung des Schlusses, daß in dieser Formel der mathematische Ausdruck für die Anomaliekurven der Metalldämpfe im allgemeinen, wenigstens der im Bogen erzeugten, zu sehen ist. Man sieht auch, daß die angegebenen Brechungsexponenten sich innerhalb Grenzen bewegen, die nach Theorie und bisheriger Erfahrung keineswegs den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich tragen.

Im einzelnen kann ich mich kurz fassen, da die Tabellen das Nötige besagen.

Natrium (siehe Tabelle 2).

Die Rechnung liefert die Konstanten:

$$a^2 D_1 = +242{,}06; \quad a^2 D_2 = +94{,}232$$
$$2b = +937{,}64; \quad c = -53950{,}88.$$

Tabelle 2. Natrium.

$$10 \cdot y_{\text{ber.}} = -468,8 + \sqrt{274250 + \frac{242,06}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{94,23}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 0,895 + \frac{y_{\text{beob.}}}{52,37},$$

$$\lambda = [589,62 + 0,074 \cdot (x + 2)]\ \mu\mu.$$

x	$\lambda\ (\mu\mu)$	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
− 200	574,97	+ 3,5	+ 3,5	0	0,962
− 160	577,93	+ 2,8	+ 3,0	− 0,2	0,948
− 140	579,41	+ 2,5	+ 2,7	− 0,2	0,943
− 120	580,89	+ 2,1	+ 2,2	− 0,1	0,936
− 100	582,37	+ 1,6	+ 1,4	+ 0,2	0,926
− 80	583,85	+ 0,8	+ 0,3	+ 0,5	0,910
− 60	585,33	− 0,7	− 1,7	+ 1,0	0,882
− 40	586,81	− 5,8	− 6,3	+ 0,5	0,784
− 36	587,10	− 7,9	− 8,1	+ 0,2	0,744
− 32	587,40	− 10,4	− 10,5	+ 0,1	0,697
− 30	587,55	− 12,1	− 12,2	+ 0,1	0,664
− 28	587,70	− 14,5	− 14,2	− 0,3	0,637
− 26	587,84	− 17,7	− 16,7	− 1,0	0,557
− 24	587,99	− 22,4	− 20,6	− 1,8	0,467
− 22	588,14	− 28,6	− 25,8	− 2,8	0,349
− 20	588,29	− 36,7	− 36,8	+ 0,1	0,194
− 19	588,36	− 43,0	imaginär		
− 10	$589,02 = D_1 = \lambda_I$				
− 2	$589,62 = D_2 = \lambda_{II}$				
+ 4	590,06	+ 46,4	+ 43,5	+ 2,9	1,781
+ 5	590,14	+ 40,4	+ 39,2	+ 1,2	1,666
+ 6	590,21	+ 36,4	+ 36,1	+ 0,3	1,590
+ 7	590,29	+ 33,4	+ 33,3	+ 0,1	1,533
+ 8	590,36	+ 30,9	+ 31,3	− 0,4	1,485
+ 9	590,43	+ 28,8	+ 29,5	− 0,7	1,466
+ 10	590,51	+ 27,1	+ 27,8	− 0,6	1,413
+ 12	590,66	+ 23,9	+ 25,2	− 1,3	1,351
+ 15	590,88	+ 21,3	+ 22,4	− 1,1	1,302
+ 20	591,25	+ 17,8	+ 19,1	− 1,3	1,237
+ 30	591,99	+ 14,8	+ 15,3	− 0,5	1,178
+ 40	592,73	+ 13,6	+ 14,2	− 0,6	1,155
+ 60	594,21	+ 11,9	+ 10,9	+ 1,0	1,122
+ 100	597,17	+ 10,2	+ 9,9	+ 0,3	1,090
+ 120	598,65	+ 8,9	+ 8,4	+ 0,5	1,055

Daraus leiten sich ab:

$$am = +523,69\ (= a \text{ fur } m = 1)$$

$$y_0 = +55.$$

Für $m = 1$ und $am = a$ sind:

$$D_1 = 8,826 \cdot 10^{-4}$$

$$D_2 = 3,435 \cdot 10^{-4}.$$

Also schreiben sich die Formeln:

$$y^2 + 937,64 y - 53950,88 = \frac{242,06}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{94\,232}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}$$

und für $m = 1$:

$$n = 1 + \frac{y - 55}{553,69}$$

oder:

$$n^2 - 1 = \frac{8,826 \cdot 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{3,435 \cdot 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}.$$

Die Formel ergibt bei zu großer Annäherung an die Absorptionslinie von der violetten Seite her imaginäre Werte für y.

Tabelle 3. Rubidium.

$$10 \cdot y_{\text{ber.}} = -312,4 + \sqrt{131649 + \frac{191,54}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{274,61}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 0,887 + \frac{y_{\text{beob.}}}{36,28},$$

$$\lambda = [780,60 + 0,265 \cdot (x + 0,3)]\ \mu\mu.$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
− 25,5	773,93	− 1,1	− 0,6	− 0,5	0,857
− 19,5	775,52	− 2,3	− 2,0	− 0,3	0,824
− 14,5	776,84	− 4,2	− 4,2	0	0,771
− 10,5	777,90	− 7,6	− 7,8	+ 0,2	0,677
− 8,5	778,43	− 12,0	− 11,4	− 0,6	0,556
− 7,5	778,70	− 15,7	− 14,3	− 1,4	0,456
− 0,3	780,60 = λ_{II}				
+ 6,5	782,40	+ 19,3	+ 14,8	+ 4,5	—
+ 10,0	783,30	+ 12,8	+ 11,0	+ 1,8	1,240
+ 15,5	784,70	+ 8,2	+ 8,2	0	1,113
+ 22,5	786,64	+ 5,8	+ 6,1	− 0,3	1,047
+ 27,5	787,96	+ 5,1	+ 5,1	0	1,033
+ 35,0	789,95	+ 4,7	+ 3,5	+ 1,2	1,015
+ 43,5	792,20	+ 1,3	+ 0,2	+ 1,1	0,923
+ 47,5	793,26	− 4,2	− 4,2	0	0,771
+ 49,0	793,63	− 8,5	− 7,7	− 0,8	0,653
+ 54,3	795,05 = λ_I				
+ 57,5	795,83	+ 22,4	+ 22,4	0	1,504
+ 60,0	796,57	+ 14,9	+ 14,9	0	1,298
+ 65,0	797,90	+ 9,7	+ 10,7	− 1,0	1,154
+ 72,5	799,89	+ 7,5	+ 8,5	− 1,0	1,094
+ 85,0	803,20	+ 6,0	+ 7,1	− 1,1	1,052

Es ergeben sich die Konstanten:

$$a^2 D_1 = +191,54$$
$$a^2 D_2 = +274,64$$
$$2b = +642,77$$
$$c = -28357$$
$$am = +362,83\ (= a)$$
$$y_0 = +41.$$

Für $m = 1$ sind:

$$D_1 = +\,1{,}4550\,.\,10^{-3}$$
$$D_2 = +\,2{,}0859\,.\,10^{-3}$$

Es lauten daher die Formeln:

$$y^2 + 624{,}77\,y - 28357 = \frac{191{,}54}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{274{,}64}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}$$

und für $m = 1$:

$$n = 1 + \frac{y - 41}{362{,}83}$$

oder:

$$n^2 - 1 = \frac{1{,}4550\,.\,10^{-3}}{\lambda^2 - \lambda_I^2} = \frac{2{,}0859\,.\,10^{-3}}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}.$$

Tabelle 4. Lithium I.

$$10\,.\,y_{\text{ber.}} = 1789 - \sqrt{3059351 - \frac{847{,}58}{\lambda^2 - \lambda_m^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 1{,}023 - \frac{y_{\text{beob.}}}{174{,}9},$$

$$\lambda = [670{,}82 + (x + 4{,}5)0{,}0213]\ \mu\mu.$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
+ 80	672,62	+ 15,7	+ 13,9	+ 1,8	0,933
+ 60	672,19	+ 18,5	+ 17,7	+ 0,8	0,917
+ 44	671,85	+ 22,5	+ 22,5	0	0,894
+ 38	671,73	+ 24,7	+ 25,1	− 0,4	0,882
+ 28	671,51	+ 31,1	+ 32,4	− 1,3	0,845
+ 19,5	671,33	+ 44,0	+ 33,9	+ 0,1	0,772
+ 17,5	671,31	+ 48,0	+ 45,8	+ 2,2	0,749
+ 15	671,24	+ 56,8	+ 54,1	+ 2,7	0,698
− 4,5	670,82 = λ_m				
− 17,5	670,54	− 53,5	− 51,7	− 1,8	1,329
− 20	670,49	− 44,0	− 44,2	+ 0,2	1,274
− 25	670,38	− 34,0	− 33,4	− 0,6	1,217
− 32	670,23	− 25,0	− 24,1	− 0,9	1,166
− 44	669,98	− 17,3	− 17,3	0	1,122
− 60	669,64	− 11,5	− 10,8	− 0,7	1,089
− 80	669,42	− 8,4	− 8,4	0	1,071

Man findet:

$$a^2 D = -\,847{,}58$$
$$2\,b = -\,3578$$
$$c = +\,141520$$
$$a\,m = -\,1749\ (= a)$$
$$y_0 = +\,40$$
$$D = -\,2{,}771\,.\,10^{-4} \quad \text{für } m = 1.$$

Es gelten daher die Formeln:

$$y^2 - 3578y + 141520 = -\frac{847{,}58}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

und für $m = 1$:

$$n = 1 - \frac{y - 40}{1749}$$

oder:

$$n^2 - 1 = -\frac{2{,}771 \cdot 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

Man erhält hier negative Konstanten $a\,m$ und D; ich werde darauf im Zusammenhang noch zu sprechen kommen.

In den drei bisherigen Fällen ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine gute zu nennen. Insbesondere ergeben sich auch für y_0 sehr gut passende Werte.

Tabelle 5. Kalium.

$$10 \cdot y_{\text{ber.}} = 1364{,}4 - \sqrt{1433720 - \frac{779{,}24}{\lambda^2 - \lambda_I^2} - \frac{1525{,}41}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 1{,}139 - \frac{y_{\text{beob.}}}{119{,}74},$$

$$\lambda = [769{,}93 + (x + 3)\,0{,}0762]\ \mu\mu.$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
+ 60	774,52	+ 23,1	+ 26,9	− 3,8	—
+ 30	772,24	+ 30,6	+ 34,5	− 3,9	—
+ 24	771,78	+ 35,4	+ 37,9	− 2,5	0,843
+ 18	771,32	+ 43,6	+ 43,6	0	0,773
+ 12	770,87	+ 64,0	+ 54,9	+ 9,1	—
− 0,3	769,93 = λ_I				
− 6	769,52	− 10,7	− 15,2	+ 4,5	—
− 10	769,19	+ 5,1	+ 4,5	+ 0,6	1,096
− 14	768,89	+ 14,2	+ 14,0	+ 0,2	1,020
− 20	768,43	+ 24,0	+ 24,7	− 0,7	0,935
− 24	768,12	+ 31,8	+ 32,7	− 0,9	0,873
− 28,4	767,79	+ 43,5	+ 43,5	0	0,776
− 30	767,62	+ 52,3	+ 51,9	+ 0,4	0,702
− 32	767,51	+ 63,0	+ 59,6	+ 3,4	—
− 44,5	766,56 = λ_{II}				
− 50	766,14	− 41,9	− 62,4	+ 20,5	—
− 68	764,77	− 8,1	− 8,1	0	1,207
− 78	764,01	− 2,1	− 1,5	− 0,6	1,157
− 100	762,33	+ 3,8	+ 4,7	− 0,9	1,107
− 144	758,98	+ 6,5	+ 9,4	− 2,9	1,085

Bei der hier vorliegenden Aufnahme waren die Koordinaten der Kurvenpunkte nur sehr ungenau zu bestimmen, sowohl wegen

der Unschärfe der Aufnahme, als auch wegen der starken Abweichung des Asymptotenwinkels von 90°. Demgemäß konnte ich auch keine durchweg gut passende Formel bestimmen. Nur das Mittelstück war etwas besser auszumessen, und für dieses ist auch die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Kurve am besten. Auch schmiegt sich die berechnete Kurve dem nach dem Violetten zu gelegenen Kurvenast besser an als dem nach dem äußersten Rot zu befindlichen, der naturgemäß am wenigsten scharf und gut meßbar war. Ich führe die hier erhaltenen Resultate deshalb an, weil die aus allem Anschein nach gut gemessenen Kurvenpunkten berechneten Größen doch vielleicht als Annäherungen an die richtigen Werte betrachtet und bei Vergleichen der Alkalien untereinander als solche verwandt werden können.

Man findet:

$$a^2 D_1 = -779{,}24$$
$$a^2 D_2 = -1525{,}41$$
$$2b = -2728{,}77$$
$$c = +427840{,}53$$

$$a m = -1197{,}4 \ (= a)$$
$$y_0 = +167$$

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= -\ \ 5{,}433 \cdot 10^{-4} \\ D_2 &= -10{,}640 \,.\, 10^{-4} \end{aligned}\right\} \text{für } m = 1.$$

Die Formeln sind:

$$y^2 - 2728{,}77 y + 427840{,}53 = -\frac{779{,}24}{\lambda^2 - \lambda_I^2} - \frac{1525{,}41}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}$$

und für $m = 1$:

$$n = 1 - \frac{y - 167}{1197{,}4}$$

oder:

$$n^2 - 1 = -\frac{5{,}433 \,.\, 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_I^2} - \frac{10{,}640 \,.\, 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}.$$

Die Konstanten D_m und $a m$ sind wieder negativ; der Wert für y_0 paßt relativ gut.

Thallium (siehe Tabelle 6.)

$$(\lambda_m = 276{,}8 \ \mu\mu.)$$

Man berechnet:

$$a^2 D = -4{,}50019$$
$$2b = -249{,}8$$
$$c = -4798$$

$$a m = -142{,}8 \ (= a)$$
$$y_0 = -18$$

$$D = -2{,}2079 \,.\, 10^{-4} \text{ für } m = 1.$$

Die Formeln sind:

$$y^2 - 124{,}9y - 4798 = -\frac{4{,}50019}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

und für $m = 1$:

$$n = 1 - \frac{y + 18}{142{,}8}$$

oder:

$$n^2 - 1 = -\frac{2{,}2079 \cdot 10^{-4}}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Auch hier ergeben sich negative Konstanten am und D. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen eine gute, ebenso die des Wertes für y_0. Die Formel liefert wiederum für allzunahe an λ_m gelegene $\lambda < \lambda_m$ imaginäre Werte für y.

Tabelle 6. Thallium.

$$10 \cdot y_{\text{ber.}} = 124{,}9 - \sqrt{20398 - \frac{4{,}50}{\lambda^2 - \lambda_m^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 0{,}874 - \frac{y_{\text{beob.}}}{14{,}28},$$

$$\lambda = \left[100{,}36 + \frac{564986{,}554}{3202{,}1 - x}\right] \mu\mu.$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
+ 29,5	278,44	0	− 1,6	+ 1,6	0,874
+ 19,5	277,88	+ 0,3	+ 1,1	− 0,8	0,853
+ 13,5	277,55	+ 2,1	+ 2,7	− 0,6	0,728
+ 10,5	277,38	+ 4,5	+ 4,5	0	0,559
+ 8,0	277,24	+ 8,2	+ 8,1	+ 0,1	0,300
+ 7,5	277,22	+ 9,2	+ 9,2	0	0,230
+ 5,5	277,11	+ 14,5	imaginär		
± 0	276,80 = λ_m				
− 5,5	276,50	− 13,5	− 9,3	− 4,2	—
− 8,5	276,34	− 8,1	− 7,0	− 1,1	1,441
− 10,5	276,23	− 6,5	− 6,1	− 0,4	1,329
− 12,5	276,12	− 5,5	− 5,5	0	1,259
− 14,5	276,01	− 4,6	− 5,0	+ 0,4	1,197
− 18,5	275,79	− 4,0	− 4,4	+ 0,4	1,154
− 24,5	275,46	− 3,2	− 3,8	+ 0,6	1,098
− 30,5	275,14	− 2,5	− 3,4	+ 0,9	1,049

ε) Diskussion bezüglich negativer Konstanten a und D_m.

Es soll hier noch im Zusammenhang eine Frage erörtert werden, die sich durch das Auftreten negativer Konstanten a und D bei den Elementen Si, K und Tl aufdrängt; positive Konstanten sind ja den bisherigen Erfahrungen gemäß nicht weiter befremdlich. Letztere haben einen Verlauf der Dispersionskurve zur Folge, wie ihn Fig. 9 zeigt, negative dagegen den in Fig. 10 gezeichneten Verlauf.

Letzteres bedeutet, daß die Brechungsexponenten nicht, wie es meist der Fall ist und Fig. 9 es darstellt, im allgemeinen von dem Rot nach dem Blau zu zunehmen, abgesehen von einer kleinen Stelle im Anomaliegebiet jeder Eigenschwingung, sondern daß sie von Rot nach Blau zu kleiner werden. Einen gleichen allgemeinen Verlauf hat die Kurve der Brechungsexponenten eines optisch dünneren Mediums gegenüber einem optisch dichteren. Denn auch die Brechungsexponenten von beispielsweise Luft gegenüber Glas nehmen mit kleiner werdendem λ ab, da sie die reziproken Werte der Brechungsexponenten von Glas gegenüber Luft sind. Weil nun letztere von Rot nach Blau zu größer werden, so muß die Folge ihrer reziproken Größen eine fallende Reihe bilden.

Gegenüber dem Äther haben nun aber die meisten Körper den in Fig. 9 dargestellten Verlauf der Dispersionskurve, und

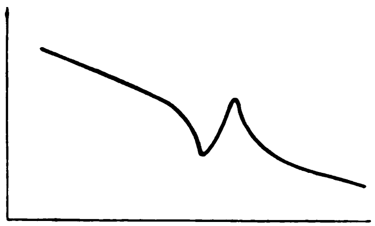


Fig. 9.

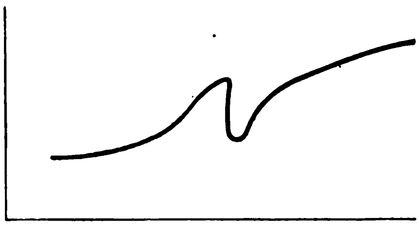


Fig. 10.

auch bei Gasen, soweit deren Kurven bisher bekannt sind, hat man wohl keine Abweichung von dieser Form beobachten können. Es gibt aber auch einige Substanzen, deren Dispersionskurven den umgekehrten Verlauf der Fig. 10 aufweisen. Es sind dies einige Metalle; vor allem scheint mir metallisches Silber hierfür das charakteristischste Beispiel zu sein. Fig. 11 zeigt eine Skizze der Dispersionskurve, wie sie Minor[1]) für Silber fand. Man sieht sofort, daß der Verlauf dieser Kurve dem der in Fig. 10 gezeichneten Kurve gleicht, und daß dieser „umgekehrte" Verlauf auch den Kurvenabschnitt im Anomaliegebiet kennzeichnet, welches man ungefähr an der Stelle $\lambda = 330$ erkennt. Diese Anomalie ist zweifellos zurückzuführen auf den Einfluß der Ag-Linien $\lambda = 328$ und $\lambda = 338$, bei denen, wie ich fand, der Silberdampf starke anomale Dispersion hat (siehe Tabelle S. 365), und die sich so als Eigenschwingungen des Silbers dokumentiert haben.

Ob nun freilich Metalldämpfe ähnliche Dispersionskurven haben

1) Drud. Ann. **10.** 581. 1903.

können wie Silber, ist damit keineswegs sicher. Man muß aber hier doch vielleicht unterscheiden zwischen Metalldämpfen, die durch Verdampfung der Metalle etwa im Ofen oder in der Bunsenflamme gewonnen werden, und solchen, die im elektrischen Bogen entstehen. Letztere können sehr wohl nicht nur unter quantitativ, sondern auch unter qualitativ anderen Verhältnissen sich befinden, insofern sie sich im elektrischen Felde befinden, und man sollte meinen, daß dieser Umstand von Bedeutung sein kann für ein Phänomen, das durch eine elektromagnetische Theorie erklärt wird. In der Tat nimmt man ja eine gewisse Leitungsfähigkeit der Dämpfe im elektrischen Bogen an, auf der hohen Leitungsfähigkeit der Metalle

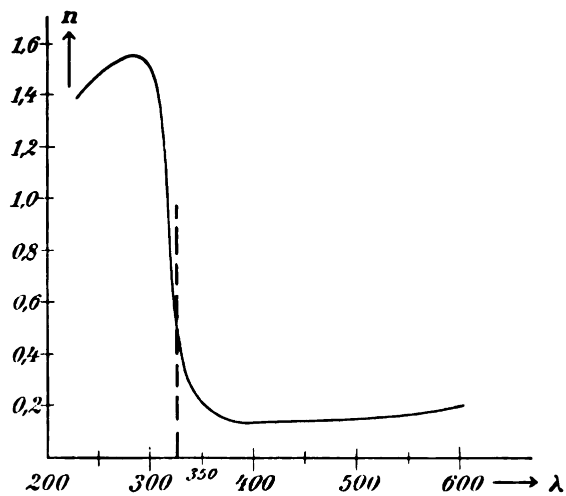


Fig. 11 (nach Minor).

aber beruht gerade nach der elektromagnetischen Theorie ihr abweichendes Verhalten gegenüber den Dielektrika. Es ist so vielleicht Grund zu der Vermutung vorhanden, daß die Metalldämpfe im elektrischen Bogen weniger wegen ihrer stofflichen Identität als vielmehr infolge ihrer elektrischen Leitungsfähigkeit hinsichtlich ihres optischen Verhaltens eine Art Mittelstellung zwischen den Metallen und Dielektrika einnehmen, und daß sie sich optisch den Metallen am meisten zu nähern vermögen. Von diesem Gesichtspunkte aus darf ich vielleicht in dem Verhalten von Silber einen Präzedenzfall erblicken für die Form von Dispersionskurven, wie sie dann anzunehmen ist, wenn die Konstanten a und D_m negativ sind. Es erhebt sich allerdings die Frage, ob in diesem Falle noch die einfache Dispersionsformel gilt, die ich meinen Rechnungen zugrunde legte;

die Dispersionsformel der Metalle ist ja eine etwas andere. Ein Eingehen auf diese Frage würde mich aber hier zu weit führen und sich auch nur dann lohnen, wenn tiefergreifende und umfassendere Untersuchungen vorliegen, als die meinen sind. Ich verweise nur darauf, daß vor allem die Lithiumkurve tatsächlich gut durch die einfache Dispersionsformel dargestellt zu werden scheint, und habe im übrigen nur die Form und den Verlauf der Kurve im Auge, wie dies bei Silber zu sehen ist. Der Umstand, daß andere Metalldämpfe, und zwar sogar die Dämpfe chemisch verwandter Metalle, nicht diesen umgekehrten Verlauf der Dispersionskurve zeigen wie Lithium, ist noch kein Beweis gegen die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht, da es ja auch viele Metalle gibt, die im gleichen Gegensatz zu Silber stehen, so daß die Analogie, wenn sie überhaupt erlaubt ist, beide Möglichkeiten zuläßt. So verhalten sich z. B. die dem Silber verwandten Metalle Gold und Kupfer normal. (Bei Kupfer scheint man, wie ich nebenbei hier erwähnen möchte, in der Nähe von $\lambda = 325$ noch keine anomale Dispersion gefunden zu haben, wo auf Grund meiner Versuche mit Cu-Dampf Eigenschwingungen des Kupfers liegen. Sie ist aber wohl sicher dort vorhanden, ebenso wie bei Silber die Anomaliestelle sich gerade da befindet, wo ich beim Ag-Dampf anomale Dispersion und somit Eigenschwingungen beobachtete.)

Es lag nun der Gedanke nahe, auch die Anomaliekurven bei den Silberlinien $\lambda = 338$ und $\lambda = 328$ auszumessen und ihre Gleichung zu bestimmen. Leider aber ist die von mir benutzte Dispersion der zum Dampfbogen gekreuzten Prismenanordnung so gering, daß die Ausmessung trotz der Schärfe der Aufnahme nur schwierig und ungenau erfolgen konnte; denn die Kurvenäste biegen fast eckig um, namentlich an der langwelligeren Komponente ($\lambda = 338$). Nur bei der anderen Komponente, wo einmal die Dispersion, dann aber auch die Ausbiegung des Spektrums etwas größer ist, konnte die Messung etwas genauer sein. Dementsprechend erhält man für Silberdampf eine Formel mit negativen Konstanten, die für den am weitesten nach dem Ultraviolett gelegenen Kurvenast sehr gut mit den Beobachtungen übereinstimmt, obwohl nur ein einziger Punkt desselben bei der Rechnung verwandt wurde; für die anderen Äste ist eine so gute Übereinstimmung nicht erreicht, sie ist zum Teil sehr schlecht, wie Tabelle 7 (s. S. 424) erkennen läßt. Ich möchte daher weniger Wert auf die absoluten Werte der Konstanten legen als auf ihr negatives Vorzeichen. Ich habe, wie ich weiter unten auszuführen gedenke, Grund zu der Annahme, daß dieses, wenn überhaupt negative Kon-

Tabelle 7. Silber.

$$10 \cdot y_{\text{ber.}} = 205{,}9 - \sqrt{30942 - \frac{13{,}41}{\lambda^2 - \lambda_I^2} - \frac{11{,}50}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 1{,}171 - \frac{y_{\text{beob.}}}{17{,}59},$$

$$\lambda = \left[155{,}531 + \frac{294698}{1612{,}4 - x}\right] \mu\mu.$$

Es ist hier (Einheit 1 μ):

$$a^2 D_1 = - \; 13{,}41, \qquad c = + \; 11444{,}5,$$
$$a^2 D_2 = - \; 11{,}50, \qquad y_0 = + \; 30,$$
$$b = -205{,}9, \qquad D_1 = - \; 4{,}3344 \cdot 10^{-4}$$
$$am = -175{,}9, \qquad D_2 = - \; 3{,}7168 \cdot 10^{-4}$$
$$\left.\begin{matrix} D_1 \\ D_2 \end{matrix}\right\} \text{ für } m = 1.$$

Also gilt (Einheit 1 μ):

$$y^2 - 411{,}77\, y + 11444{,}5 = -\frac{13{,}41}{\lambda^2 - \lambda_I^2} - \frac{11{,}50}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2},$$

$$n^2 - 1 = -10^{-4}\left(\frac{4{,}3344}{\lambda^2 - \lambda_I^2} + \frac{3{,}7168}{\lambda^2 - \lambda_{II}^2}\right).$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
+ 51	344,27	+ 1,5	+ 4,3	− 2,8	—
+ 25	341,18	+ 2,5	+ 5,5	− 3,0	—
+ 14	339,90	+ 6,0	+ 7,5	− 1,5	0,830
+ 10	339,44	+ 9,6	+ 9,6	0	0,625
+ 7	339,10	+ 18,0	+ 13,8	+ 4,2	—
0	338,30 = λ_I				
− 5	337,73	− 5,7	− 9,7	+ 4,0	—
− 7,3	337,48	− 2,5	− 2,5	0	1,313
− 11	337,06	− 0,5	− 0,6	+ 0,1	1,199
− 19	336,14	+ 0,6	+ 1,1	− 0,5	1,137
− 49	332,50	+ 1,6	+ 3,1	− 1,5	1,080
− 73	330,38	+ 4,5	+ 4,5	0	0,915
− 83	329,35	+ 8,9	+ 6,6	+ 2,3	0,665
− 95,5	328,08 = λ_{II}				
− 98	327,83	− 11,5	− 11,5	0	1,852
− 103	327,33	− 3,8	− 3,1	− 0,7	1,387
− 104	327,18	− 2,5	− 2,3	− 0,2	1,313
− 109	326,73	− 0,7	− 0,8	+ 0,1	1,211
− 119	325,74	+ 0,1	+ 0,6	− 0,5	1,137

stanten vorkommen können, richtig ist mit nicht geringerer Wahrscheinlichkeit als bei den Konstanten des Li-Dampfes, deren absolute Beträge wegen der Übereinstimmung der berechneten Kurve mit der beobachteten größeren Anspruch auf Geltung haben. Das negative Vorzeichen der Konstanten würde die wichtige Bestätigung dafür bieten, daß die Dispersionskurve des Silberdampfes

in der Nähe der Linien $\lambda = 338$ und $\lambda = 328$ denselben Verlauf hat, wie die Dispersionskurve von metallischem Silber an der gleichen Stelle.

Wenn wir im besonderen der Frage nach dem Vorzeichen der Konstanten überhaupt nähertreten wollen, so muß in erster Linie die geometrische Bedingung dafür gefunden werden, daß in dem einen Falle die vorgelegten Kurven positive, im anderen Falle negative Konstanten liefern und liefern müssen. Dann erst kann eine Entscheidung getroffen werden über den hier vor allem wichtigen Punkt, ob und inwieweit Fehler der den Rechnungen zugrunde gelegten experimentellen Daten einen Einfluß auf das Vorzeichen haben können und in den vorliegenden Fällen gehabt haben. Die Konstanten, die linear auftreten, ergeben sich aus der Formel eindeutig und notwendig, und allgemein besteht a priori durchaus keine Notwendigkeit für das Resultat eines ganz bestimmten Vorzeichens. Vielmehr bedarf das positive Vorzeichen genau im gleichen Maße einer Diskussion wie das negative; erst die besondere Form der Kurve ist für das Vorzeichen maßgebend. Auf den ersten Blick erscheinen nun die beiden Kurvenäste zu beiden Seiten der Eigenschwingung so gleichartig, und tatsächlich kann man dadurch, daß man sie beide durch Aufeinanderlegen zur Deckung zu bringen sucht, zum Teil eine so weit gehende Kongruenz nachweisen, daß es zunächst unklar ist, wie man hier überhaupt nach dem beschriebenen Vorgange ein bestimmtes Vorzeichen der Konstanten herausrechnen will und kann. Doch ist hier nicht sowohl die Gestalt als ganz besonders auch die Lage der beiden Kurvenäste relativ zu ihren gemeinsamen Asymptoten zu beachten, d. h. relativ zur Absorptionslinie und zur Richtung des unabgelenkten Spektrums. In der so fixierten Lage habe ich in der Tat in keinem Falle ein Symmetrieelement für beide Kurvenäste entdecken können, sie lassen sich weder durch direkte noch durch Drehspiegelung ineinander überführen. Das besagt vor allem auch, daß symmetrisch zu λ_m gelegenen λ keineswegs gleiche absolute Werte von y entsprechen; dies ist mathematisch auch gar nicht ausgesprochen in der Gleichung:

$$y'^2 + 2\,a\,m\,y' = \frac{a^2 D_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

oder:

$$y'^2 + 2\,b' \cdot y' = \frac{D'}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

(wenn wir $b' = a\,m$ und $D' = a^2 D_m$ einführen).

Vielmehr läßt sich beweisen, daß bei positivem b' und D', d. h.

eben auch bei positiven Konstanten a und D_m, für symmetrisch zu λ_m gelegene λ, für die die absoluten Beträge von $\lambda - \lambda_m$ gleich sind, die dem kleineren λ entsprechende Ordinate, absolut genommen, stets größer sein muß als die zu der größeren Wellenlänge gehörige Ordinate. Bei negativen Konstanten a und D_m verhält es sich genau umgekehrt (siehe Dissert.).

Man kann so von vornherein mit großer Sicherheit einer gegebenen Kurve das Vorzeichen der Konstanten ihrer Gleichung ansehen. In der Tat zeigen die von mir untersuchten Kurven diese mathematisch aus ihrer Formel ableitbaren Eigentümlichkeiten.

Es fragt sich nunmehr, in wieweit Messungsfehler bewirken können, daß die Ordinaten auf der einen Seite der Absorptionslinie alle kleiner werden als auf der anderen Seite, so daß gerade das umgekehrte Größenverhältnis zwischen beiden Seiten eintritt als es in Wirklichkeit besteht.

Ich habe mir nun in einem konkreten Falle, wo die berechnete Kurve mit *negativen* Konstanten sich gut an die Beobachtung anlehnt, eine Vorstellung zu bilden gesucht von der Größe der Messungsfehler, die eventuell hier hätten maßgebend sein können. Bezüglich der näheren Ausführung verweise ich auf meine Dissertation (S. 82 ff.), hier möge bloß das Resultat angegeben werden. Wäre bei Lithium eine Kurvengleichung mit *positiven* Konstanten und nicht, wie ich fand, eine solche mit negativen Konstanten die richtige, so müßten entweder alle Ordinaten y des nach dem violetten Spektralende zu gelegenen Astes um 40 μ zu klein und alle Ordinaten des „roten" Kurvenastes um 40 μ zu groß gemessen worden sein, oder es müßte die Lage des Absorptionszentrums λ_m falsch angenommen worden sein; dieses müßte um $x = 40\ \mu$ nach Rot zu verschoben werden. Der erstere Fehler, der sich auf die Messung der y bezieht, ist von vornherein sehr unwahrscheinlich und bei seiner Größe so gut wie ausgeschlossen; es beträgt bei Lithium der Messungsfehler der y höchstens 10 μ. Es kann also nur eine irrtümliche Festlegung des Absorptionszentrums λ_m für das falsche Vorzeichen bestimmend gewesen sein. Ein derartiger Irrtum hat in der Tat a priori eine größere Wahrscheinlichkeit für sich. Denn wegen der Verbreiterung der Absorptionslinie läßt sich natürlich die genaue Lage des Absorptionszentrums bei λ_m nicht streng fixieren; ich habe mir vielmehr damit helfen müssen, daß ich die ganze Breite des Absorptionsstreifens ausmaß, von der äußersten Tangente an den einen Kurvenast bis zu der an den äußersten Punkt des anderen Astes, und dann das Absorptionszentrum als in der Mitte gelegen annahm.

Ich habe nun eine Breite des Absorptionsstreifens bei Li gleich 170 μ gemessen. Es würde also, wenn die Konstanten positiv werden sollten, das Absorptionszentrum λ_m nicht in der Mitte des Absorptionsstreifens liegen, sondern so nach Rot zu verschoben, daß durch dieses das Gebiet ungefähr im Verhältnis 1:4 geteilt würde. Ob das tatsächlich der Fall ist, kann ich nicht entscheiden. Nach Analogie der übrigen Alkalien, wo die stärkere Komponente der der Li-Linie $\lambda = 6708{,}2$ Å entsprechenden Paare immer die kurzwelligere Linie ist, sollte man eher erwarten, daß das Absorptionsmaximum der ja auch in Wirklichkeit ein Paar vorstellenden Li-Linie ebenfalls nach dem Violetten zu liegt. Sollte aber die Messung der Breite des Absorptionsgebietes einen Fehler an sich haben, so ist wiederum die größte Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, daß eine Korrektion durch eine Verschiebung des Absorptionszentrums λ_m von ihrer von mir angenommenen Stelle mehr nach dem Violetten hin als nach dem Rot zu vorzunehmen wäre. Denn ich habe als die Breite des Absorptionsstreifens den Abstand der Tangenten an die äußersten Spitzen der beiderseitigen Kurvenäste angenommen, und wegen der Empfindlichkeitsverhältnisse der photographischen Platte sollte man vermuten, daß ich eher den violetten Ast als den roten etwas näher an das Absorptionsmaximum heran gemessen habe, zumal in einem Absorptionsgebiet im Roten. Tatsächlich habe ich auch bei Li den „violetten" Kurvenast etwas höher hinauf verfolgen können als den „roten". Also das, was sich von vornherein über die Möglichkeit einer falschen Festlegung der Absorptionslinie λ_m sagen läßt, spricht nicht für eine Verschiebung aus ihrer angenommenen Lage nach dem Rot zu, sondern, im Gegenteil, nach dem Violetten hin.

Um endlich alle diese Betrachtungen bis zu einem gewissen erreichbaren Grade vollständig zu machen, habe ich die Absorptionslinie λ_m um den Betrag $x = 40\,\mu$ nach dem Rot zu verschoben und aus denselben Kurvenpunkten, aus denen ich diese neue Lage von λ_m bestimmt habe, eine neue Formel für die Anomaliekurven in ihrer nunmehrigen relativen Lage berechnet. Das Resultat ist in Tabelle 8 niedergelegt. Wie man sieht, ergibt sich eine Formel

$$y = -2077 + \sqrt{44893{,}69 + \frac{1036{,}4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}}$$

mit den positiven Konstanten $b' = +2077$ und $D' = +1036{,}4$; und diese Formel stimmt zum wenigsten ebensogut, wenn nicht sogar etwas besser, mit den Beobachtungen überein als die frühere Formel

mit negativen Konstanten. Es ist dies ein Beweis, daß gute Übereinstimmung nicht von vornherein eine Bürgschaft für die Richtigkeit des Vorzeichens der Formelkonstanten ist. Man erkennt, daß es zur Erlangung einer größeren Gewißheit nicht so sehr ankommt auf die Genauigkeit der Messungen der Ordinaten y als vielmehr auf die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung, vor allem der relativen Wellenlänge $\lambda - \lambda_m$.

Tabelle 8. Lithium II.

$$10 \, . \, y_{\text{ber.}} = -2077 + \sqrt{4489369 + \frac{1036{,}4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}},$$

$$n_{\text{beob.}} = 0{,}980 + \frac{y_{\text{beob.}}}{211{,}9},$$

$$\lambda = [670{,}82 + (x + 0{,}5) \, . \, 0{,}0213] \ \mu\mu.$$

Es ist hier, wenn man alles in μ mißt:

$a^2 D = 1036{,}4$, $\quad am = +2119$,
$b = 2077$, $\quad y_0 = +42$,
$c = -174469$, $\quad D = 2{,}308 \, . \, 10^{-4}$ für $m = 1$.

Also gilt:

$$y^2 + 4154{,}5 \, y - 174469 = \frac{1036{,}4}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

$$n = 1 + \frac{y - 42}{2119} = 0{,}980 + \frac{y}{2119},$$

oder:

$$n^2 - 1 = \frac{10^{-4} \, . \, 2{,}308}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

x	λ ($\mu\mu$)	$y_{\text{beob.}}$	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}}$	$n_{\text{beob.}}$
+ 80	672,53	+ 15,7	+ 14,6	+ 1,1	1,054
+ 60	672,11	+ 18,5	+ 17,9	+ 0,6	1,067
+ 44	671,77	+ 22,5	+ 22,5	0	1,086
+ 38	671,64	+ 24,7	+ 25,3	− 0,6	1,096
+ 28	671,43	+ 32,4	+ 32,2	+ 0,2	1,133
+ 21	671,28	+ 40,6	+ 40,7	− 0,1	1,172
+ 19,5	671,25	+ 44,0	+ 43,3	+ 0,7	1,188
+ 17,5	671,20	+ 48,0	+ 47,6	+ 0,4	1,207
+ 15	671,15	+ 56,8	+ 53,6	+ 3,2	1,248
− 0,5	670,82 = λ_m				
− 17,5	670,46	− 53,5	− 54,0	+ 0,5	0,738
− 20	670,40	− 44,0	− 44,9	+ 0,9	0,772
− 21,5	670,37	− 40,6	− 41,2	+ 0,6	0,788
− 25	670,30	− 34,0	− 34,4	+ 0,4	0,820
− 32	670,15	− 25,1	− 25,1	0	0,862
− 35,3	670,08	− 22,5	− 22,1	− 0,4	0,874
− 44	669,89	− 17,3	− 16,5	− 0,8	0,898
− 60	669,55	− 11,5	− 10,8	− 0,7	0,926
− 80	669,13	− 8,4	− 6,9	− 1,5	0,940

Ist mir bei der Lithiumaufnahme praktisch keine Möglichkeit gegeben, mich in bestimmter Weise für die eine oder andere Formel zu entscheiden, so ist es bei der Thalliumaufnahme schon etwas wahrscheinlicher, daß eine irrtümliche Festlegung der Absorptionslinie eine Änderung des Vorzeichens der Konstanten herbeigeführt haben konnte. Denn der Unterschied der Ordinaten symmetrisch sich entsprechender Punkte auf beiden Kurvenästen ist hier bedeutend geringer als bei Li, und es kommen daher hier um so geringere Fehler in Betracht.

Dagegen hat bei der Silberaufnahme diese Differenz der Ordinaten bereits einen größeren durchschnittlichen Wert. Die Absorptionslinie ist zudem wohl infolge der geringen Dispersion des verwandten Cornuprismas in dieser Gegend so schmal, daß ich eine endliche Breite praktisch nicht habe feststellen können. Vielmehr läßt sich an die äußersten Punkte beider Anomalieäste eine gemeinsame Tangente legen, und diese habe ich als Ort der Linie λ_m angenommen. Um eine Vertauschung der Ordinaten y_r und y_v symmetrisch sich entsprechender Punkte herbeizuführen, müßte ich die Absorptionslinie ziemlich weit außerhalb des eigentlichen Absorptionsgebietes nach einer Stelle verlegen, wo ich noch Punkte des aufsteigenden roten Kurvenastes sehr gut messen konnte. Ferner enthielt das Spektrum noch eine Reihe scharfer Spektrallinien in der Nähe der Silberlinien, die ich zur Bestimmung der Wellenlängen benutzte. An einer fehlerhaften Bestimmung der Wellenlängen und ungenauen Fixierung der Lage der Absorptionslinien λ_m kann es hier daher weniger liegen, wenn das Vorzeichen der Konstanten sich falsch ergeben haben sollte. Es treten hier aber wieder größere Ungenauigkeiten in der Messung der Ordinaten y auf infolge der geringen Dispersion des Cornuprismas, ebenso wie bei der Kaliumaufnahme wegen der Unschärfe derselben, was sich ja schon in der Schwierigkeit kundgibt, eine durchgehends gutstimmende Formel für beide Kurven zu finden. Es ist so auch hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß Ungenauigkeiten der Bestimmungsgrößen das negative Vorzeichen der Konstanten bedingt haben.

Zusammenfassend darf ich daher über die Frage der negativen Konstanten a und D_m folgendes sagen. Ich kann nicht leugnen, daß von vornherein das Vorkommen solcher negativer Konstanten bei Metalldämpfen im elektrischen Bogen keineswegs außerhalb aller physikalischen Möglichkeit liegt. Ich fühle mich zudem in einer ersten Untersuchung über diesen Gegenstand verpflichtet, zu er-

wähnen, daß ich tatsächlich in einigen Fällen negative Konstanten berechnet habe. Auf Grund der Genauigkeit meiner Bestimmungen vermag ich aber nicht mit Sicherheit die Frage zu entscheiden, ob in allen diesen Fällen die Fehler der Bestimmungsstücke den Einfluß auf das Vorzeichen gehabt haben, den sie im allgemeinen gewiß ausüben können. Es ist aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sich in der Tat das Vorzeichen der Konstanten in falscher Weise ergeben hat eben wegen dieser Messungsfehler, vor allem infolge einer fehlerhaften Festlegung der Absorptionslinie λ_m, die ja wegen der gewöhnlichen Verbreiterung der Absorptionslinien etwas unsicher ist.

Es läßt sich aber hinsichtlich der Bestimmung der Wellenlängen eine weitgehende Genauigkeit erreichen, wenn man nur bei den photographischen Aufnahmen immer einige scharfe bekannte Spektrallinien in der Nähe des Anomaliegebietes mit photographiert und auf sie nachher die Messungen bezieht; man kann so die Bestimmung völlig unabhängig machen von der ungenau zu ermittelnden Lage der Absorptionslinie λ_m, was bei meinen Aufnahmen nachträglich nicht mehr möglich war. Ich darf daher wohl betonen, daß die dadurch bedingte Unsicherheit nicht der ganzen hier mitgeteilten Untersuchung im allgemeinen anhaftet. Überhaupt werden genauere Untersuchungen, deren experimentelle Grundlagen gewissen Anforderungen genügen, die sich von vornherein zur Vermeidung von Irrtümern stellen und erfüllen lassen, manche noch vorhandene Unsicherheit beseitigen können. Es können jedenfalls die Wellenlängen und auch die Richtung des unabgelenkten Spektrums sehr genau vorgelegt werden, und bezüglich der Geltung der Beziehung $a(n_1 - n_2) = y_1 - y_2$ kann man sich dadurch größerer Bedenken entheben, daß man Prismen mit möglichst kleinen wirklichen oder äquivalenten Prismenwinkeln benutzt, deren Größenordnung, wenn sie nicht bekannt ist, man vielfach mit einiger Wahrscheinlichkeit schätzen können wird. Schließlich kann man auch bei der Rechnung von der genaueren Formel ausgehen, die auch die Dämpfungskonstante g_m^2 berücksichtigt, und die Konstanten der Formel aus einer größeren Anzahl von Kurvenpunkten nach einem Näherungsverfahren berechnen.

c) Spekulative Betrachtungen im Anschluß an die berechneten Resultate.

Der im vorausgehenden unternommene Versuch einer quantitativen Untersuchung der Dispersion inhomogener Metalldämpfe ist

vielleicht methodisch und theoretisch von allgemeinem Werte. Im besonderen aber können, abgesehen von den Ungenauigkeiten, die meinen experimentellen Grundlagen speziell anhaften, die von mir nach diesem Vorgange berechneten und in den Tabellen angegebenen Brechungsexponenten insofern keinen Anspruch auf allgemeine unmittelbare Bedeutung erheben, als die dazu nötigen Mitangaben über Dichte- und Temperaturverhältnisse der betreffenden Dämpfe im Bogen nicht gemacht werden können. Diese quantitative Behandlung im einzelnen kann aber sehr wohl sekundäre Wichtigkeit erlangen. Sie ist vielleicht, wie überhaupt die ganze Untersuchung über anomale Dispersion, geeignet, wichtige und interessante Aufschlüsse über die in Flammen herrschenden Verhältnisse zu liefern. Ein Vergleich der auf obige Weise ermittelten Formeln für Anomaliekurven, die in verschiedenen Zonen ein und derselben Flamme unter wechselnden Bedingungen sowie in verschiedenen Flammen erhalten wurden, mag manches Material dazu an die Hand geben.

Ihre Bedeutung fällt aber vor allem dann ins Auge, wenn es auf die Kenntnis der äußeren Verhältnisse, unter die die Dämpfe gebracht werden, überhaupt nicht ankommt, sondern vielmehr allein darauf, daß diese konstant sind. Es ist jedenfalls die oben für die Anomaliekurven aufgestellte Formel charakteristisch für das optische Verhalten des betreffenden Metalldampfes unter einer ganz bestimmten Bedingung; sie bietet daher die Möglichkeit, das Verhalten verschiedener Metalldämpfe unter den gleichen Bedingungen vergleichsweise zu studieren und so vielleicht Gesetzmäßigkeiten zu entdecken, die wichtig sind für die chemische Verwandtschaft der Elemente untereinander, zumal ja die Konstanten obiger Formel gewisse physikalische Deutung zulassen.

Ich habe nun selbst einen ersten dahingehenden Versuch gemacht. Die oben für Alkalien berechneten Konstanten D_m sind offenbar derartige Charakteristika für das optische Verhalten dieser Elemente, von denen ich oben sprach. Gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, kann man erwarten, daß ein Vergleich dieser Konstanten zu Beziehungen führt, die entsprechend den übrigen Verwandtschaften einer solchen Gruppe von chemisch ähnlichen Elementen sich als Funktionen der Atomgewichte darstellen lassen.

Ich habe die Konstanten für die Anomaliekurven der Hauptlinien aller Alkalien mit Ausnahme von Cäsium bestimmt. Für

dieses Element stand mir keine ausmeßbare Aufnahme zur Verfügung. Auch die ausgemessene Kaliumaufnahme war nicht so scharf, daß ich den aufgefundenen Konstanten gleichen Wert beilegen könnte wie denen der Elemente Na, Rb und Li. Zwischen letzteren kann ich daher zunächst nur Beziehungen aufzufinden suchen und dann zusehen, mit welcher Annäherung auch Kalium sich diesen fügt. Ich habe in der Tabelle 91 auf S. 433 die gefundenen Konstanten der Alkalien zusammengestellt. Man erkennt zunächst, daß die Konstanten D_1 und D_2 bei zwei Eigenschwingungen immer gleiches Vorzeichen haben, daß ferner bei Rb und K die Konstante D_1 kleiner ist als D_2, bei Na aber gegen alles Erwarten größer. Man sollte in allen Fällen ein größeres D_2 erwarten, da durchweg die anomale Ausbiegung bei der kurzwelligeren Komponente der Linienpaare größer erscheint als bei der langwelligeren. Bei Na mag sich allerdings der Unterschied zwischen den beiden Konstanten deswegen mehr verwischen, weil die D-Linien sehr nahe aneinander liegen, so daß ich den zwischen ihnen liegenden Kurventeil gar nicht mehr ausmessen konnte. Wood hat darum bei seinen Untersuchungen auch nur eine einzige Eigenschwingung in der Mitte zwischen den beiden D-Linien mit Erfolg angenommen.

Man wird daher am besten nur die arithmetischen Mittelwerte der Konstanten D_1 und D_2 betrachten, um so mehr als man ja auch bei Li die Linie $\lambda = 6708{,}2$ als ein Linienpaar anzusehen hat und daher die Konstante D der Ausdruck einer mittleren Wirkung der beiden Komponenten ist.

In Spalte 4 der folgenden Tab. sind diese Mittelwerte $\delta = \left|\frac{D_1 + D_2}{2}\right|$ angeführt, und zwar nur deren absolute Größen. Nur diese betrachte ich. Dabei bemerke ich, daß nach den früheren Ausführungen in dem Falle, wo tatsächlich Messungsfehler, vor allem eine falsche Festlegung der Absorptionslinie λ_m, für das negative Vorzeichen maßgebend gewesen sein sollten, wahrscheinlich an den absoluten Beträgen der Konstanten wenig geändert worden ist.

Wir erkennen nun sofort, daß diese Mittelwerte der Größe nach sich in eine Reihe ordnen lassen, deren Folge dieselbe ist wie die einer Ordnung nach der Größe der Atomgewichte der betreffenden Elemente. Trägt man die Konstanten δ als Ordinaten auf zu Abszissen, die proportional den Atomgewichten sind, so erkennt man, daß die so fixierten Punkte nahezu auf einer geraden Linie liegen, nur der Punkt für Kalium befindet sich etwas abseits. Die

Tabelle 9.

I.

$$A = \frac{10^6\,\delta - 146}{19{,}44}.$$

Element	$a^2 D_1$	$a^2 D_2$	$10^7 D_1$	$10^7 D_2$	$\delta = \frac{D_1 + D_2}{2}$	Atom-gewicht	A
Li	− 847,58		− 2771		0,000277	7	6,7
Na	+ 242,06	+ 94,23	+ 8826	+ 3435	0,000613	23	24,2
K	− 779,24	− 1525,41	− 5433	− 10640	0,000806	39	33,9
Rb	+ 191,54	+ 274,61	+ 14557	+ 20859	0,001771	85,2	83,6

II.

λ Å	$N = n_{\text{beob.}}$ (Wood)	$n = n_{\text{beob.}}$ (Schön)	$\frac{n_i - 1}{N_i - 1} = c$	Durchschnitt	
5843	0,99849	0,88559	75,8		
5850	0,99817	0,87604	67,7		
5858	0,99771	0,85503	63,3	68,9	
5867	0,99693	0,79014	68,3		
5875	0,9954	0,66594	72,6		
5882	0,9890	0,28394	65,5		68,3
5901	1,0138	1,73554	53,3		
5904	1,0092	1,44904	48,9	67,6	
5916	1,00297	1,21029	70,8		
5942	1,00153	1,1497	97,5		

Gleichung dieser Geraden ist, wenn man mit A das Atomgewicht bezeichnet:

$$A = (1000000 \cdot \delta - 146)\frac{1}{19{,}44} = \frac{10^6\,\delta - 146}{19{,}44}.$$

Die letzte Spalte der obigen Tabelle gibt die aus dieser Formel berechneten Werte für die Atomgewichte A an. Man sieht, die Übereinstimmung zwischen diesen berechneten Atomgewichten und den wirklichen ist für Na, Rb und Li recht gut und auch für K nicht allzuschlecht. Man kann so wohl vermuten, daß hier eine Gesetzmäßigkeit vorliegt.

Von Interesse dürfte hier vielleicht noch ein Versuch sein, den ich zur eventuellen Bestätigung des Gesetzes von der Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens bei Gasen vornahm. Dieses besagt, daß bei Gasen das Verhältnis $\frac{n-1}{d}$ = konstant ist für alle Dichten d des Gases, wenn die n die Brechungsexponenten bei den Dichten d bedeuten. Hat man also für eine bestimmte Wellenlänge die

Brechungsexponenten N und n des Gases bei den bezüglichen Dichten D und d bestimmt, so muß nach obigem Gesetze sein

$$\frac{n-1}{N-1} = \frac{d}{D}.$$

Ermittelt man nun für eine ganze Reihe von Wellenlängen die den beiden Dichten d und D entsprechenden Brechungsindizes $n_1\ n_2 \ldots . n_i$, bzw. $N_1\ N_2\ N_3 \ldots . N_i$, so muß gelten:

$$\frac{n_1 - 1}{N_1 - 1} = \frac{n_2 - 1}{N_2 - 1} = \ldots . \frac{n_i - 1}{N_i - 1} = \frac{d}{D} = c.$$

Ich muß also, wenn das Gesetz von der Konstanz der spezifischen Brechungsvermögen gilt, immer denselben Wert $c = \frac{d}{D}$ für das Verhältnis $\frac{n_i - 1}{N_i - 1}$ erhalten.

Nun hat Wood[1]) bereits für Natriumdampf von der Dichte, wie sie im Vakuum bei 644^0 besteht, die Brechungsexponenten für eine Reihe von Wellenlängen bestimmt. Vergleiche ich diese mit den von mir berechneten Brechungsexponenten des Natriumdampfes unter den im Bogen geltenden Bedingungen, so erhalte ich ein Resultat, wie ich es in Tabelle 9 II übersichtlich zusammengestellt habe. Die den unter λ angegebenen Wellenlängen entsprechenden Brechungsexponenten, wie sie von Wood und mir gefunden wurden, sind in der zweiten und dritten Spalte angeführt. In der vierten Spalte stehen die Konstanten c, die man erhält, wenn man die von mir bestimmten Größen $n - 1$ der gleichen Horizontalreihe dividiert durch die entsprechenden Größen von Wood.

Man sieht, daß wenigstens für den „violetten" Ast die Zahlen c ihrem durchschnittlichen Werte 68,9 ziemlich nahekommen. Für den anderen Ast gilt das nicht mehr, aber der durchschnittliche Wert der ihm entsprechenden Zahlen 67,6 nähert sich wieder sehr dem Mittelwerte der c des „violetten" Kurvenastes.

Sollte durch diese Zahlen wirklich eine Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens ausgedrückt sein, und sollte der Gesamtdurchschnitt dieser Zahlen $c = 68$ angenäherte Richtigkeit besitzen, so erkennt man aus der Bedeutung von c, daß die durchschnittliche Dichte des Na-Dampfes im Bogen an der durchstrahlten Stelle ungefähr 68 mal so groß ist als bei 644^0 im Vakuum. Nun entnehme ich den Untersuchungen von Jewett[2]), auf die sich Wood beruft,

1) Phys. Ztschr. **5.** 753 ff. 1904.
2) Phil. Mag. **4.** 551. 1902.

daß Natrium bei 644° im Vakuum eine Dichte von ungefähr $523 \cdot 10^{-7}$ hat. Demnach wäre die durchschnittliche Dampfdichte des Natriumdampfes im Bogen $d = 68 \cdot 523 \cdot 10^{-7}$, d. h. $d = 0{,}0035564$.

So kann man vielleicht auch auf diesem Wege zu Aufschlüssen gelangen über Dichte- und dann weiterhin auch über Temperatur- und Druckverhältnisse im elektrischen Kohlebogen.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Realisierung eines homogenen Dampfprismas sehr schwer und direkt unmöglich ist in den Fällen, wo Temperaturunterschiede vorhanden sind, also besonders in Flammen. Die Dispersion der Dämpfe, die in Flammen mit und ohne Vorrichtungen zur mechanischen Hervorbringung einer prismatischen Form erzeugt werden, ist wesentlich eine Wirkung der Inhomogenität der Dämpfe. Es wurde dies im einzelnen nachgewiesen und es wurden Art und Ursache der Dispersionserscheinungen inhomogener Dämpfe allgemein und speziell erörtert.

2. Es wurde die Erscheinung anomaler Dispersion neu entdeckt und besprochen bei den Linien einer Reihe von inhomogenen Metalldämpfen, die im Kohlebogen erzeugt wurden, so bei Linien von Rb, Cs, Ag, Cu, Tl und den Erdalkalien.

3. Es wurde festgestellt, daß die Linien der Elemente der I. Mendeljeffschen Spalte (Na, K, Li, Rb, Cs, Ag, Cu), welche anomale Dispersion zeigen, alle einer Serie, und zwar der Hauptserie der betreffenden Elemente angehören, und daß die bei ihnen auftretenden anomalen Erscheinungen gewissen Gesetzmäßigkeiten genügen. Es wurde die Frage einer Verwertung solcher Untersuchungen auf anomale Dispersion für die Kenntnis der Serienspektra erörtert.

4. Es wurde gezeigt, daß die auf ein Koordinatensystem $(y' \lambda)$ bezogenen Anomaliekurven, die nach der Methode der gekreuzten Prismen erhalten und photographisch fixiert worden waren, sich gut mathematisch darstellen lassen durch die Formel:

$$y'^2 + 2\,a\,m\,y' = \sum \frac{a^2 D}{\lambda^2 - \lambda_m^2}\,.$$

Es wurde diese Formel aus der Dispersionsformel der elektromagnetischen Theorie

$$n^2 - m^2 = \sum \frac{D}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

abgeleitet unter der Voraussetzung, daß zwischen den y und den

ihnen entsprechenden Brechungsexponenten des inhomogenen Metalldampfes die Proportionalitätsbeziehung gilt:

$$a(n - m) = y - y_0 = y'.$$

Unter der weiteren Annahme, daß für Gase der Brechungsexponent für $\lambda = \infty$ gleich 1 (also $m = 1$) gesetzt werden kann, wurden nach

$$a(n - 1) = y - y_0 = y'$$

aus den gemessenen y' und dem durch Rechnung ermittelten a oder direkt nach

$$n^2 - 1 = \sum \frac{D}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

angenäherte Werte für absolute Brechungsexponenten der Metalldämpfe im Bogen berechnet. Es wurden diese quantitativen Untersuchungen in allgemein kritischer Weise durchgeführt und an einzelnen Beispielen geprüft.

5. Es wurden im Anschluß an die erhaltenen Resultate spekulative Betrachtungen angestellt über Dichteverhältnisse in inhomogenen Dämpfen im allgemeinen und speziell im Bogen, sowie über gewisse Gesetzmäßigkeiten der bei den Alkalien gefundenen Konstanten, die sich als Funktionen der Atomgewichte darstellen lassen.

Herrn Professor Dr. Straubel sowie Herrn Dr. Hans Lehmann sage ich meinen verbindlichsten Dank für ihre freundlichen Anregungen und Unterstützungen bei der Abfassung dieser Arbeit.

Auch möchte ich hier nochmals den Leitungen der Firmen C. Zeiß sowie Schott und Genossen meinen Dank aussprechen für die Förderung, die meine Arbeit durch ihre bereitwillige Hilfeleistung erfahren hat.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1907.

Bemerkung zu den Abhandlungen von W. Scheffer über das Plattenkorn.

Von Karl Schaum.

In letzterer Zeit hat W. Scheffer[1]) zwei Abhandlungen über den Einfluß von Belichtung und Entwicklung auf das Plattenkorn veröffentlicht. Da der Verfasser in beiden Mitteilungen die von V. Bellach[2]) und mir[3]) vor mehreren Jahren ausgeführten und publizierten Versuche über den nämlichen Gegenstand nicht zitiert und auch — wie mir mitgeteilt wird — bei seinem das gleiche Thema behandelnden Vortrag auf der diesjährigen Naturforscher-Versammlung unsre Untersuchungen unerwähnt gelassen hat, sehe ich mich genötigt, einen Vergleich zwischen den Schefferschen Studien und den unsrigen anzustellen.

W. Scheffer bringt in den beiden Arbeiten 26 Mikrophotographien über Plattenstruktur; 14 von diesen beziehen sich auf die Verteilung usw. des Kornes in Ebenen parallel zur Emulsionsoberfläche. V. Bellach hat über die nämlichen Fragen 36 Aufnahmen mitgeteilt; 18 von ihnen sind in unsern Veröffentlichungen in der Physikalischen Zeitschrift reproduziert worden. Ich stelle hier die von W. Scheffer bzw. die von V. Bellach und mir aufgenommenen Objekte einander gegenüber:

	W. Scheffer.		V. Bellach (bzw. K. Schaum und V. Bellach).	
Objekt		Anzahl d. Aufn.		Anzahl d. Aufn.
Unentwickelte Emulsion	Dünn gegossen. (Rezept? Gereift?)	2	Dünn gegossen, verschiedene Reifungsstadien (nach bzw. von Schleußner, Székely, Eder, Obernetter); Schicht einer Schleußner-Normal-Platte	16 (7)
Entwickelte unfixierte Emulsion	Erstes Stadium und Fortgang der Entwicklung .	2	Erstes Stadium und Fortgang der Entwicklung .	2 (2)
Fixierte Schicht	Exposition konstant, Entwicklungsdauer variabel	2	Exposition konstant, Entwicklungsdauer variabel	4(—)
	Entwicklungsdauer konstant, Exposition variabel	2	Entwicklungsdauer konstant, Exposition variabel	6 (4)
	Solarisierte Schichten . .	3	Solarisierte Schichten . .	4 (2)
	Korn nach Entwicklung mit silbersalzhaltiger Fl.	1	Korn nach Entwicklung mit silbersalzhaltiger Fl.	4 (3)

Wir haben aber nicht nur ein wesentlich umfangreicheres Material von Abbildungen veröffentlicht, sondern auch ca. 15 Tabellen mit den Ergebnissen unsrer Messungen bzw. Zählungen über:

Größe des Bromsilberkornes in verschiedenen Reifungsstadien;
Größe des Silberkornes
Zahl der Silberkörner in der Flächeneinheit
Zahl der Silberkörner in der Volumeneinheit
Dicke der Silberkornschicht
} in ihrer Abhängigkeit von Exposition und Entwicklungsdauer;
Dicke der unentwickelten und der fixierten Negativschicht.

Während W. Scheffer lediglich *qualitative* Beschreibungen usw. geliefert hat, haben wir also eingehende *quantitative* Untersuchungen angestellt. Diese sind von S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[4]) weitergeführt worden, deren Arbeiten von W. Scheffer ebenfalls nicht erwähnt werden.

Die weiteren Abbildungen in den Schefferschen Abhandlungen betreffen: Im Reagenzrohr gefälltes, unentwickeltes und entwickeltes Bromsilber (4 Phot.); Korngröße an bromsilberarmer bzw. bromsilberreicher Stelle (2 Phot.); Kornverteilung usw. im Querschnitt (8 Phot.). Was die letzteren Fragen angeht, möchte ich erwähnen, dass bereits 1898 W. Abney[5]) und vor zwei Jahren S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[4]) Untersuchungen an Mikrotompräparaten ausgeführt haben. V. Bellach und ich hatten an der gewöhnlichen Negativschicht lediglich mit Hilfe des Mikroskops die betreffenden Fragen bearbeitet.

Die wohlgelungenen Schefferschen Aufnahmen bestätigen im allgemeinen die Versuchsergebnisse von uns und den andern genannten Forschern, bringen auch einige neue Gesichtspunkte. Inwiefern gewiße, nicht tiefergreifende Abweichungen zwischen den Resultaten der verschiedenen erwähnten Abhandlungen vorliegen, soll später besprochen werden.

Daß W. Scheffer die Arbeiten von V. Bellach und mir, sowie von S. E. Sheppard und C. E. K. Mees nicht gekannt hat,[6]) ist unverständlich, da sie an leicht zugänglicher Stelle erschienen und in anderen Zeitschriften eingehend besprochen worden sind. Gründliche Literaturkenntnis sollte man bei W. Scheffer umsomehr voraussetzen, da er die Interessen der wissenschaftlichen Photographie oft in dankenswerter Weise vertreten hat (z. B. in seinem Vortrag „Photographischer Unterricht an den Universitäten" auf der diesjährigen Naturforscher-Versammlung). Da die Photographie als Lehr- und Forschungsgebiet bisher an fast allen deutschen Hoch-

schulen in bedauerlichster Weise vernachlässigt worden ist, und ein mühsamer Kampf um gerechte Würdigung dieser für alle Forschungsgebiete unentbehrlichen Disziplin noch bevorsteht, müssen ihre Vertreter in jeder Hinsicht, also auch in der Berücksichtigung und vorurteilsfreien Bewertung der fremden Arbeiten, Hand in Hand gehen.[7])

Anmerkungen.

1) Phot. Rundschau 1907. Heft 6 und 12.

2) Die Struktur der photographischen Negative. Mit 42 Mikrophot. auf 11 Tafeln. Halle, W. Knapp, 1903. (Marburger Dissertation).

3) K. Schaum und V. Bellach Phys. Zeitschr. **4**. 4. 177. 1902. Vgl. auch K. Schaum, ebenda pag. 40. Referat über Vortrag und Demonstrationen auf der Karlsbader Naturforscher-Versammlung.

4) Diese Zeitschr. **3**. 354. 1905.

5) Phot. Journ. 1898. Phot. Rundsch. 1899. Heft 1. Archiv f. wiss. Phot. 1. 55. 1899.

6) Abneys höchst wertvolle Studien sind leider bei uns wenig bekannt.

7) Auch R. J. Wallacé berücksichtigt unsre Arbeiten bei seinen analogen Studien nicht. (Astrophys. J. 1904. 113).

Marburg i. H., Physikalisches Institut, November 1907.

Referate.

Bücherbesprechungen.

F. Schmidt. Kompendium der praktischen Photographie. 393 S. mit zahlreichen Abbildungen und Tafeln. Zehnte, wesentlich verbesserte Auflage. Leipzig 1906.

Dieses seit neun Auflagen in weitesten Amateurkreisen wohlbekannte Buch präsentiert sich wieder in einer Neuauflage, die mit Recht als eine wesentlich verbesserte bezeichnet wird. Auf Kosten von ausgiebigen Streichungen (denen freilich auch die Entwicklerreaktionen und die Lichtpausverfahren zum Opfer fielen) von nicht allgemein Interessierendem und Veraltetem wurde Raum gewonnen für reichhaltigere Darstellungen in den Abschnitten über Objektive, Porträtaufnahmen, Entwicklung, Pigmentdruck. Daß die Dreifarbenphotographie nicht zu Worte kommt, wird vielleicht mancher experimentierende und interessierte Amateur bedauern, wenn er in der neuesten Auflage des Kompendiums danach sucht. Max Seddig.

Neue Zeitschriften usw.

Zentralblatt für Photochemigraphie und Reproduktionstechnik. Herausgeber: Richard Labisch (Berlin). Chefredakteur: Hans Winterfeld (Berlin). Verlag: Hermann Paetel, Berlin SW.

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Herausgegeben von Dr. Wolfgang Ostwald (Leipzig). Verlag: Steinkopff & Springer, Dresden.

La Photographie des Couleurs. Herausgegeben von Ch. Mendel und H. Quentin (Paris). Verlag: Bureaux de la „Photo-Revue".

Foto-Revuo. In „Esperanto" gedruckte Zeitschrift. Herausgegeben von Ch. Mendel und Ch. Verax (Paris). Verlag: Bureaux de la „Photo-Revue".

Jahrbuch der Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München. Der erste Jahrgang für 1906/07 enthält außer Mitteilungen über Organisation, Lehrkörper usw. der Anstalt einen ausführlichen Jahresbericht, 11 Abhandlungen über graphische Fragen, Beschreibungen neuerer Arbeitsmethoden und Einrichtungen, Rezepte usw. 18 Tafeln in Lichtdruck, Farbenlichtdruck und Gravüre von hervorragender Schönheit, die meist als Schülerarbeiten in der Anstalt hergestellt wurden, sind dem 144 S. starken Text beigefügt.

Jahrbuch der Dresdner Gesellschaft zur Förderung der Amateurphotographie. Jahrgang 1, 1907. 93 S. Text mit zahlreichen Abbildungen und Tafeln.

Mitteilungen aus der Technik.

Dr. R. Krügener, Frankfurt a. M. Haupt-Preisliste Nr. 21 über Delta-Kameras. — Prospekt über drei neue Kameras für Platten, Rollfilm und für Stereoaufnahmen. — Spezialliste F über Präparate. — Anleitung zur Lumièreschen Farbenphotographie nebst Prospekt über die dazu nötigen Hilfsmittel.

C. A. Steinheil, München. Hauptpreisliste über Instrumente für Astronomie und Physik (Objektive, Spiegel, Fernrohre, Spektroskope usw.) mit vortrefflichen Reproduktionen astronomischer Aufnahmen. — Prospekt über die „Multo-Nettel"-Kamera für Einzel- (Normal-, Weitwinkel-, Tele-) und Stereo-Aufnahmen. — Prospekt über die Metall-Flach-Kamera 9 × 12 cm.

Carl Zeiß, Jena. Katalog über Objektive, Tessare usw., Kameras (Minimum-Palmos u. a.) und Verant-Stereoskope. Einige vortreffliche Dreifarbendrucke und Momentaufnahmen sind beigegeben.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München. Bei einer von der „Fotographia Artistica" abgehaltenen Ausstellung erhielt die Anstalt die „Goldene Medaille der Stadt Venedig". — Das 8. Schuljahr wurde mit 60 Schülern (gegenüber 45 im Vorjahre) begonnen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.